SYNTHESE UND OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON SILICONMATERIALIEN FÜR KONTAKTLINSEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Walter Neumann
aus Thannhausen/Schwaben

1985

SYNTHESE UND OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON SILICONMATERIALIEN FÜR KONTAKTLINSEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Walter Neumann
aus Thannhausen/Schwaben

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Koßmehl
2. Gutachter: Prof. Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 25.03.1985

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl für die Anregung zu dieser Arbeit, seine stete Gesprächsbereitschaft, sein entgegengebrachtes Interesse und die für die Durchführung der Arbeit jederzeit gewährte Unterstützung und Förderung.

Herrn Dr. H. Schäfer von der Firma Titmus Eurocon danke ich für seine Anregungen, wertvollen Hinweise und die ausgeführten Messungen.

Herrn Dipl.-Chem. A. Melzer und seiner Abteilung danke ich für die Aufnahme der IR - und FMIR - IR - Spektren. Ebenso sei den Damen und Herren der anderen Abteilungen für die Anfertigung der ^{1}H - NMR - und Massenspektren gedankt. Für die Durchführung der quantitativen Elementaranalysen danke ich den Damen des mikroanalytischen Labors.

Der Arbeitsgruppe und allen nicht namentlich genannten Angehörigen des Instituts, die zu dieser Arbeit beigetragen haben, danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und kollegiale Zusammenarbeit.

Für die Überlassung technischer Siloxane sei der Bayer AG, Leverkusen, sowie der Wacker-Chemie, Burghausen, gedankt.

Meiner lieben Frau Christine

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549615_0029

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	11
2.	Problemstellung	15
3.	Spezieller Teil	18
3.1.	Niedermolekulare organofunktionelle Methylsiloxane	18
3.1.1.	Allgemeines	18
3.1.2.	Darstellung von 1,3-Bis(organo)funktionellen Tetramethyldisiloxanen	21
3.1.2.1.	Synthese von 1,3-Bis(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan und 1-(3-Hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan	21
3.1.2.2.	Synthese von 1-(6,7-Dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan	22
3.1.3.	Synthese von cyclischen Tetraorganotetrasiloxanen	25
3.1.3.1.	Synthese von 2,4,6,8-Tetrakis(3-hydroxypropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan	25
3.1.3.2.	Synthese von 2,4,6,8-Tetrakis(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan und die Hydrolyse zum 2,4,6,8-Tetrakis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan	27
3.1.4.	Synthese von 1,3-Bis{2-[2-(trimethylsilyloxy)ethoxycarbonyl]propyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan	28
3.1.5.	Synthese von Dicarbamidsäurediallylestern und deren Addition an Monohydrogensiloxane	31

3.1.5.1.	Addition der Verbindungen 13 und 14 an H-Siloxane	32
3.1.5.1.1.	Synthesen von Hexamethylen-1,6-bis-{carbamidsäure-3-[3-(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl] propylester} und Methylenbis{1,4-cyclohexandiylcarbamidsäure-3-[3-(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]-propylester}	32
3.1.5.1.2.	Synthesen von Hexamethylen-1,6-bis-{carbamidsäure-3-[3-(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]-propylester} und Methylenbis{1,4-cyclohexandiylcarbamidsäure-3-[3-(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylester}	33
3.2.	Charakterisierung der Organosiloxane ...	34
3.2.1.	^1H - NMR - Spektren	34
3.2.2.	IR - Spektren	50
3.2.3.	Massenspektren	57
3.3.	Polymethylorganosiloxane	60
3.3.1.	Charakterisierung der Verbindungen 19-30	62
3.3.1.1.	^1H - NMR - Spektren	62
3.3.1.2.	IR - Spektren	65
3.4.	α,ω-Organofunktionelle Polymethylsiloxane	70
3.5.	Äquilibrierungsreaktionen	76
3.5.1.	Äquilibrierungen mit den dargestellten Verbindungen	82
3.5.1.1.	Auswertung der äquilibrierten Siliconfolien	86
3.5.1.2.	FMIR - IR - Spektren der äquilibrierten Siliconfolien	87
3.5.2.	Äquilibrierungen an 1 mit Octamethylcyclotetrasiloxan	91

3.6.	Bestimmung der Sauerstoffpermeation an äquilibrierten Siliconfolien	94
3.7.	Kontaktwinkel der äquilibrierten Siliconfolien	99
3.8.	Wassergehalt und Elastizität der äquilibrierten Siliconfolien	103
3.9.	Siliconhaltige Urethankomponenten enthaltende Folien	104
3.9.1.1.	FMIR - IR - Spektren der hergestellten Folien	109
3.9.1.2.	Sauerstoffdurchlässigkeit, Kontaktwinkel und Wassergehalt der siliconhaltigen Urethanfolien	111
3.9.2.	Siliconfolien mit Pantothenol	113
3.9.3.	Gemischte urethanhaltige Siliconfolien .	115
3.10.	Siliconfolien mit hydrophilen Siliconverbindungen	116
3.10.1.	FMIR - IR - Spektren der Siliconfolien mit hydrophilen Siliconverbindungen	116
3.10.2.	Sauerstoffdurchlässigkeit, Kontaktwinkel und Wassergehalt der Siliconfolien U 18 - U 24	117
4.	Experimenteller Teil	119
4.1.	Allgemeine und apparative Angaben zum analytisch-spektroskopischen Teil	119
4.2.	Darstellung der Katalysatorlösung	120
4.3.	Darstellung der Organosiloxane	120
4.4.	Darstellung von Polymethylorganosiloxanen	132
4.4.1.	Addition von Allylverbindungen an Polymethylhydrogensiloxane	132
4.4.2.	Hydrolyse der Verbindungen 19 - 24	135
4.5.	Synthese von α,ω-organofunktionellen Polydimethylsiloxanen	137

4.5.1.	Darstellung von α,ω-Bis(3-hydroxypropyl)polydimethylsiloxan (33)	137
4.5.2.	Darstellung von α,ω-Bis(3-hydroxypropyl)polydimethylsiloxan (36)	138
4.6.	Äquilibrierungsreaktionen	139
4.6.1.	Äquilibrierungen an Siloxanfolien	139
4.6.2.	Äquilibrierungsreaktionen mit 1,3-Bisorganodisiloxan	144
4.6.2.1.	Hexachlorcyclotriphosphatrien als Katalysator	144
4.6.2.2.	Schwefelsäure als Katalysator	144
4.7.	Synthese von siliconhaltigen Polyurethanfolien	145
4.7.1.	Siliconfolien mit Pantothenol	150
4.7.2.	Synthese von gemischten urethanhaltigen Siliconfolien	151
4.8.	Darstellung von Siliconfolien aus den RTV-Komponenten A und B und hydrophilen Siliconverbindungen	152
5.	Zusammenfassung	154
6.	Literaturverzeichnis	158
7.	Anhang	164

1. Einleitung

Obwohl es in der Natur schon immer polymere Stoffe gibt, wie z.B. Fasern, Holz, Proteine usw., beschäftigt sich die Wissenschaft erst seit etwa 65 Jahren mit der makromolekularen Chemie, der Chemie der Kunststoffe. Mittlerweile ist unsere heutige Technologie ohne Makromoleküle nicht mehr vorstellbar. Mit zunehmendem know-how gelang es, immer mehr Materialien mit immer differenzierteren Eigenschaften herzustellen. Der Begriff Silicon wurde in Analogie zum Keton gebildet, da der Siliconaufbau R_2SiO formal dem eines Ketons R_2CO entspricht. Es gilt heute als gesichert, daß eine Si-O-Doppelbindung[1] im Gegensatz zur C-O-Doppelbindung bei niedrigen Temperaturen nicht stabil ist. Diese Tendenz zur Einfachbindung Si-O-Si veranlaßt Silicium, sich mit Sauerstoff zu polymeren Ketten oder Ringen zu vereinigen, während Kohlenstoff mit Sauerstoff Einzelmoleküle zu bilden vermag[2]. In der Elektronegativitätsreihe steht Silicium unter den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff. Aus diesem Grunde sind die Si-C- und Si-H-Bindungen "entgegengesetzt" polarisiert[3], d.h. sowohl das Kohlenstoff- als auch das Wasserstoffatom tragen in diesen Verbindungen die partiellen negativen Ladungen. Daraus erklärt sich auch das gänzlich verschiedene Verhalten beider Elemente.

Produkte der Siliconchemie haben in Deutschland in den letzten 20 Jahren in allen Industriezweigen und zunehmend auch in allen Bereichen des täglichen Lebens verstärkten Eingang gefunden. Sie werden z.B. in der Elektro-, Lack-, Gummi-, Textil- und Kunststoffindustrie verwendet, um nur einige Anwendungsbereiche zu nennen[4]. Besondere Bedeutung auf Grund ihrer physiologischen Verträglichkeit haben Silicone in der Kosmetik und der Medizin erlangt[5].

Einige herausragende Eigenschaften der Silicone sind deren

thermische Beständigkeit, geringe zwischenmolekulare Wechselwirkungen, die schon erwähnte physiologische Indifferenz, relativ hohe Resistenz gegenüber vielen Chemikalien und ihre Äquilibrierbarkeit welche Silicone unter den technischen Polymeren einzigartig macht[6]. Diese Eigenschaften des Siliconmaterials machen auch seine vielfache Verwendung in und am lebenden Organismus aus. Eine spezielle Anwendung des Siliconkautschuks am lebenden Organismus besteht in der Verwendung als Kontaktlinsenmaterial.

Der erste Versuch, Siliconkautschuk für eine Kontaktlinse zu verwenden, wurde vor etwa 25 Jahren unternommen. In der Folgezeit wurden mehrere Materialien für weiche Kontaktlinsen entwickelt. Bei den Siliconmaterialien war als negative Eigenschaft die große Hydrophobie des Siliconkautschuks ein Hinderungsgrund für die Verwendung als Kontaktlinsenmaterial. In der letzten Zeit wird nach einem Kontaktlinsenmaterial gesucht, welches den Anforderungen für verlängerte Tragezeiten genügen soll[7]. Der möglicherweise wichtigste, aber nicht der einzige Faktor für die Eignung von Kontaktlinsen für verlängerte Tragezeiten ist die Sauerstoffdurchlässigkeit der verwendeten Materialien.

Diese Voraussetzung ist bei Verwendung von Siliconkautschuken als Linsenmaterial jedoch sehr gut erfüllt. Weitere Forderungen, die an ein geeignetes Material gestellt werden, sind vom optischen Bereich her hohe Transparenz im sichtbaren Licht, stabile Optik und gute, dauerhafte Benetzung[8]. Von der Verträglichkeit her muß das Material nicht toxisch, das heißt chemisch und biologisch indifferent sein. Weitere Anforderungen sind möglichst geringer Pflegeaufwand für den Kontaktlinsenträger und eine gute Haltbarkeit des Materials. Dies sind nur einige sehr wichtige Kriterien, denen ein Polymer gehorchen muß, wenn es als Kontaktlinsenmaterial verwendet werden soll[9].

Siliconkautschuk erfüllt nun eine Reihe dieser Anforderungen von vornherein[10], und so wurde dieses Material in verstärktem Maße für die Eignung als Linsenmaterial untersucht. Die Vorteile des Siliconmaterials gegenüber anderen Materialien werden durch seine starke Hydrophobie herabgesetzt. Der Kontaktwinkel liegt zwischen 85° und 100°. Dieser Nachteil war und ist es aber, der dieses Material in der Folge zu einem Schwerpunkt wissenschaftlicher Untersuchungen machte.

Es gibt eine Reihe bekannter Verfahren zur Oberflächenvergütung von Kunststoffen, die auch bei Siliconkautschuk angewendet werden können. Eine Methode besteht darin, die Polymeroberfläche mit metallorganischen Verbindungen zu behandeln und anschließend mit Wasser zu hydrolysieren; ein anderes Hydrophilierungsprinzip beruht auf der Anwendung energiereicher Strahlung. Alle, nach diesen Methoden oberflächenbehandelten Siliconlinsen neigen zu Ablagerungen von Lipiden, denaturierten Proteinen, insbesondere Mucinen und anorganischen Salzen. Solche mit einer Ablagerungsschicht überzogenen Kontaktlinsen sind entsprechend schlecht verträglich, da sie wie ein Radiergummi auf der Cornea wirken[11].

Ein zweiter Weg, um die schlechte Hydrophilie des Siliconkautschuks zu beheben, die hohe Sauerstoffpermeation aber zu behalten, liegt der Entwicklung von Copolymerisaten zugrunde. Eine Möglichkeit für ein Copolymerisat ist die Herstellung von Silicon-Methylmethacrylat, wobei Polysiloxanylalkylester mit einem Alkanolester der Methacrylsäure verknüpft werden. In den Silicon-Copolymeren wurde das Ausmaß des hydrophob-hydrophilen Charakters sehr stark von der Art und Menge des Co-Partners beeinflußt[12].

In Copolymerisaten ist deshalb die Ablagerung von hydro-

philen und lipophilen Teilchen aus dem Tränenfilm, der im wesentlichen aus der Lipid-, wässrigen- und Mucinschicht besteht[13)], besonders hoch, da sowohl hydrophile als auch lipophile Gruppen im Material enthalten sind. Das Affinitätsprinzip anorganischer und organischer Substanzen, die sich entsprechend ihres hydrophoben und hydrophilen Charakters gegenseitig anziehen, ist hier besonders ausgeprägt.

Um eine Materialverbesserung im Sinne von Dauertragelinsen zu erreichen, sollte nun in dieser Arbeit ein Versuch zur Lösung der anstehenden Probleme gemacht werden.

2. Problemstellung

Den in der Einleitung schon angesprochenen entscheidenden Nachteil der starken Hydrophobie von Siliconkautschuken bei der Verwendung als Kontaktlinsenmaterialien galt es zu verringern. Bei der Hydrophilierung im elektrischen Feld werden auf der Oberfläche des Siliconkautschuks die enthaltenen Methylgruppen in hydrophile OH-Gruppen umgewandelt. Die so erhaltenen Si-OH-Gruppen sind stark polar und wirken gegenüber denaturierten Bestandteilen der Tränenflüssigkeit (Proteine, Mucine) wie Adsorptionsmittel. Bei dieser Plasmabehandlung der Oberfläche bleiben auch teilweise hydrophobe Bereiche zurück, die infolge ihrer Nichtumwandlung in OH-Gruppen über hydrophobe Wechselwirkungen Lipide anlagern und dadurch zur Eintrübung der Kontaktlinse führen.

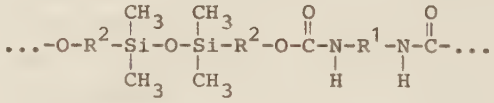
Im Rahmen dieser Dissertation sollten zuerst oligomere lineare und cyclische Methyl-alkylsiloxane synthetisiert werden, deren Alkylreste hydrophile Endgruppen tragen. Als hydrophile Gruppe wurde die Hydroxygruppe als solche oder deren geschützte Form, die leicht in die Hydroxygruppe überführt werden kann, ausgewählt.

Hydrophile Siliconkautschuke, die als Kontaktlinsenmaterialien geeignet sind, sollten im Rahmen dieser Arbeit auf zwei unterschiedlichen Wegen hergestellt werden: Einerseits sollten Polymere mit Dimethylsiloxan- und Urethaneinheiten hergestellt werden, andererseits sollte die Oberfläche von herkömmlichen Siliconkautschuken durch Äquilibrierungsreaktionen hydrophil gemacht werden.

Die linearen Polydimethylsiloxane mit Si-H-Gruppen sollten aus Dimethylchlorsilan aufgebaut werden. Beim cyclischen Tetrasiloxan mit 4 Si-H-Gruppen sollte von Dichlormethylsilan ausgegangen werden. An diese Siloxane sollten mittels

Platinkatalysatoren Allylverbindungen addiert werden. Die Anzahl von drei Methylengruppen zwischen Siliciumatom und Heteroatom wurde auf Grund der gewonnenen Erfahrungen von D. Quast[14] und eigener Erkenntnisse aus der Diplomarbeit getroffen. Diese Auswahl wird durch die Arbeiten von Speier, David und Eynon[15] bestätigt, die herausfanden, daß Substanzen, welche über mindestens drei Methylgruppen an das Siliciumatom gebunden sind, verhältnismäßig stabil sind. Bei näherer Stellung erfolgt Alkenabspaltung. Diese als ß-Effekt bezeichnete Erscheinung geht auf die p_π-d_π-Wechselwirkung der p-Orbitale des Sauerstoffs mit den unbesetzten d-Orbitalen des Siliciums zurück[16].

Mit den synthetisierten Hydroxygruppen tragenden Siloxanen sollten durch Umsetzung mit Diisocyanaten lineare Polymere der allgemeinen Formel



R^1 = aliphatischer Kohlenwasserstoff
R^2 = mindestens drei Methyleneinheiten

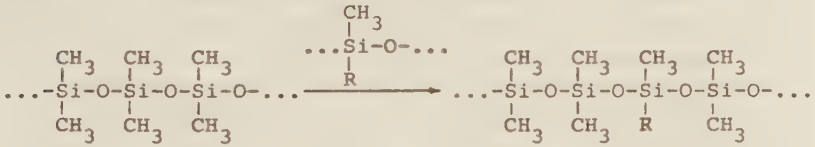
hergestellt werden.

Die linearen Polymere sollten über ihren Siloxanbaustein mit Peroxiden über Ethylenbrücken zu Folien vernetzt werden.

Die bei der Plasmabehandlung von Siliconkautschuken entstehenden Si-OH-Oberflächenbereiche wirken wegen ihrer zu großen Polarität gegenüber denaturierten Bestandteilen in der Tränenflüssigkeit wie Adsorptionsmittel, das bedeutet: Auf der Kontaktlinse lagern sich diese Teilchen ab und es entsteht dadurch eine Eintrübung der Linse. Durch die

Äquilibrierung mit den oligomeren organofunktionellen Siloxanen soll eine Hydrophilierung bei geringerer Polarität der hydrophilisierenden Gruppe erreicht werden.

Äquilibrierungen an Siliconkautschuken mit oligomeren Si-H-Gruppen enthaltenden Siloxanen wurden in Gegenwart eines Katalysators bereits von D. Quast[17] durchgeführt. An die einäquilibrierten Silangruppen in den Siloxanelastomeren wurde dann in einem zweiten Reaktionsschritt eine Additionsreaktion mit ungesättigten organischen Verbindungen angeschlossen. Die hydrophilen Gruppen waren entweder direkt in den ungesättigten Verbindungen enthalten, oder konnten durch anschließende Hydrolyse gebildet werden. Industriell gefertigte Siliconkautschuke sollten mit den synthetisierten hydrophilen Siloxanverbindungen äquilibriert werden, um eine Oberflächenhydrophilierung zu erreichen.



Bei der hier angestrebten Hydrophilierung von Siliconkautschukoberflächen sollte aus dem hydrophoben Material in einem Schritt durch eine Äquilibrierungsreaktion eine Hydrophilierung der Oberfläche erreicht werden, während die ausgezeichnete Gasdurchlässigkeit für den Siliconkautschuk nicht beeinträchtigt werden sollte. Diese Äquilibrierungsreagenzien sollten schwach polare hydrophile Gruppen wie z.B. alkoholische OH-Gruppen enthalten.

3. Spezieller Teil

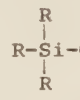
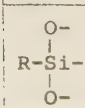
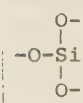
3.1. Niedermolekulare organofunktionelle Methylsiloxane

3.1.1. Allgemeines

Der Begriff Silicon wird für monomere und polymere siliciumorganische Verbindungen mit Si-C-Bindungen verwendet, aber auch im engeren Sinn zur Kennzeichnung von siliciumorganischen Verbindungen mit Si-O-Si-Bindungen[18]. Besser als durch den Begriff Silicon werden die Verbindungen als Polyorganosiloxane bezeichnet. Diese Bezeichnung hat sich in der wissenschaftlichen Nomenklatur eingebürgert.

Siloxane nehmen eine Mittelstellung zwischen anorganischen Silicaten und organischen Verbindungen ein. Das Siliciumatom kann in den Polyorganosiloxanen an eine, zwei oder drei Organogruppen gebunden sein, während die restlichen Valenzen über Sauerstoff gebunden werden. Daraus ergeben sich für die Polyorganosiloxane folgende in Tabelle 1 zusammengestellte Baueinheiten[19]:

Tabelle 1 Baueinheiten der Polyorganosiloxane

Struktur	Formel	Funktionalität	Symbol
	$R_3SiO_{1/2}$	monofunktionell	M
	$R_2SiO_{2/2}$	difunktionell	D
	$RSiO_{3/2}$	trifunktionell	T
	$SiO_{4/2}$	tetrafunktionell	Q

Die in Spalte 4 angegebenen Abkürzungen zur Kennzeichnung der Funktionalität werden gern zur übersichtlichen Darstellung von komplizierten Polymergebilden verwendet. In dieser Arbeit wurden die hergestellten organofunktionellen Siloxane aus monofunktionellen und difunktionellen Baueinheiten aufgebaut.

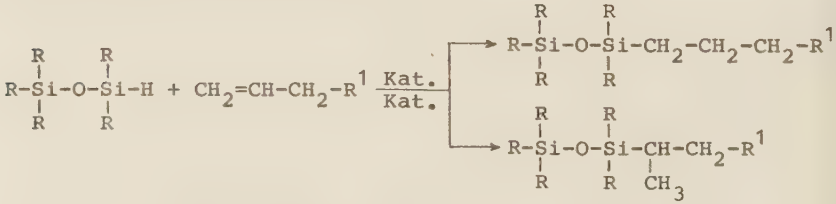
Trotz der Vierbindigkeit von Silicium ergeben sich - wie schon in der Einleitung angesprochen - im Gegensatz zur Kohlenstoffchemie einige Besonderheiten, welche zum Teil auf den Elektronegativitätsdifferenzen von Silicium mit EN = 1,8, Kohlenstoff mit EN = 2,5 und Sauerstoff mit EN = 3,5 begründet sind. Die Bindungsenergie der Siloxanbindungen ist durch die hohe Affinität des Siliciumatoms zum Sauerstoffatom größer als diejenige vergleichbarer Bindungen des Kohlenstoffatoms. Eine weitere Besonderheit ist der geringe Kernabstand zwischen Silicium- und Sauerstoffatomen. Die Fähigkeit des Siliciumatoms, seine unaufgefüllten 3 d-Orbitale in Anspruch zu nehmen, wird nicht nur zur Erklärung von den sogenannten Doppelbindungsanteilen der Silicium-Sauerstoffbindung herangezogen[20], sondern auch der relativ große Valenzwinkel am Siloxansauerstoff mit 130 - 140° kann damit erklärt werden. Das in der siliciumfunktionellen Si-H-Gruppe enthaltene Wasserstoffatom wirkt als Elektronenakzeptor, die Methylgruppe am Siliciumatom als Elektronendonator, was sich als eine Vergrößerung des Kernabstands Si-O bemerkbar macht.

Die Si-C-Bindung hat trotz der Elektronegativitätsunterschiede der beiden Atome (C: 2,5, Si: 1,8) im wesentlichen kovalenten Charakter. Die größeren Bindungsabstände erschweren anders als bei C-C-Bindungen die Überlappung von π-Orbitalen. Höhere d_{π}-p_{π}-Anteile werden daher in der Si-C-Bindung nicht ausgebildet[21].

Die Folge der schwachen Polarität der Si-C-Bindung ist deren Spaltung durch elektrophile Reagenzien, wie z.B. Protonendonatoren.

Als wichtige Anlagerungsreaktion an die Si-H-Bindung wird die Addition von Allylderivaten[22 - 25] unter Verwendung von Katalysatoren wie Platinverbindungen sowie mit Hilfe von Peroxiden und durch UV-Strahlung beschrieben. Unter diesen Bedingungen übertrifft die Anlagerungsgeschwindigkeit der Allylverbindungen an die Si-H-Gruppen die Polymerisation der ungesättigten Verbindungen. Unter dem Einfluß von Platinkatalysatoren werden die Allylverbindungen nahezu quantitativ addiert. Die Möglichkeit, diese Addition mit UV-Licht und Peroxiden zu katalysieren, deutet auf einen radikalischen Reaktionsverlauf hin.

Ryan, Menzie und Speier[26] - wie auch andere Autoren[27 - 29] - fanden, daß bei der Addition von Allylderivaten an Si-H-Bindungen enthaltende Siloxane unter der Einwirkung von Platinkatalysatoren nur die 3-Derivate mit unverzweigtem Propylrest entstehen, d.h. es entstehen ausschließlich die Antimarkovnikov-Produkte.



Kat. = Platinverbindung

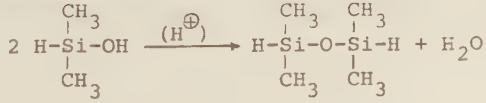
In den nachfolgenden Kapiteln 3.1.2. - 3.1.5. werden oligomere organofunktionelle lineare und cyclische Siloxane beschrieben. Beide Siloxantypen werden synthetisiert, um sie anschließend für Äquilibrierungsreaktionen an Siliconkautschuk einzusetzen. Die linearen Siloxane werden mit Diisocyanaten zu linearen Kettenpolymeren weiterverarbeitet, um sie danach mit Peroxiden zu Siliconfolien zu vernetzen. Die aus den Dicarbamidsäurediallylestern und Mono-H-siloxanen synthetisierten Additionsverbindungen sollen mit herkömmlichen Siloxanen gemischt werden und zu Siliconkautschuken vernetzt werden.

3.1.2. Darstellung von 1,3-Bis(organo)funktionellen Tetramethyldisiloxanen

3.1.2.1. Synthese von 1,3-Bis(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (1) und 1-(3-Hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (2)

Ausgehend von Dimethylchlorsilan wurde durch Hydrolyse 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan[30] hergestellt. Durch ihren stark polaren Charakter ist die Silicium-Halogen-Bindung besonders reaktionsfähig. Es erfolgt ein nucleophiler Angriff der OH-Gruppe des Wassers am partiell positivierten Siliciumatom unter anschließender Abspaltung von Chlorid.

Die entstehende Salzsäure wirkt dabei so stark kondensationsfördernd[31], daß sich aus 2 Molekülen primär gebildetem Dimethylsilanol unter Wasserabspaltung das Tetramethyldisiloxan bildet.



Die Kondensationsneigung nimmt mit der Zahl der OH-Gruppen am Siliciumatom zu, was bei der Darstellung von cyclischen Siloxanen aus difunktionellen Halogensilanen der Fall ist. Dabei erfolgt nach Chrczonowicz und Chojnowski[32] zunächst eine Protonierung der OH-Gruppe. Dann erfolgt der nucleophile Angriff eines zweiten Silanolmoleküls unter Abspaltung von Wasser und einem Proton. Dabei stellt der zweite Schritt den geschwindigkeitsbestimmenden Teil der Reaktion dar.

Durch Addition des an der Hydroxygruppe durch die Trimethylsilylgruppe geschützten Allylalkohols[33,34] wurden die Verbindungen 1,3-Bis(3-trimethylsilyloxypropyl)tetramethyldisiloxan und 1-(3-Trimethylsilyloxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan nach G. Gerber und S. Jäger[35] synthetisiert. Die Hydroxygruppe im Allylalkohol muß geschützt werden, da sonst unter dem Einwirken von Platin und Platinverbindungen - wie bereits Speier und Mitarbeiter[36] zeigten - die Bildung der Alkoxysiloxankomponente unter Abspaltung von Wasserstoff bevorzugt abläuft.

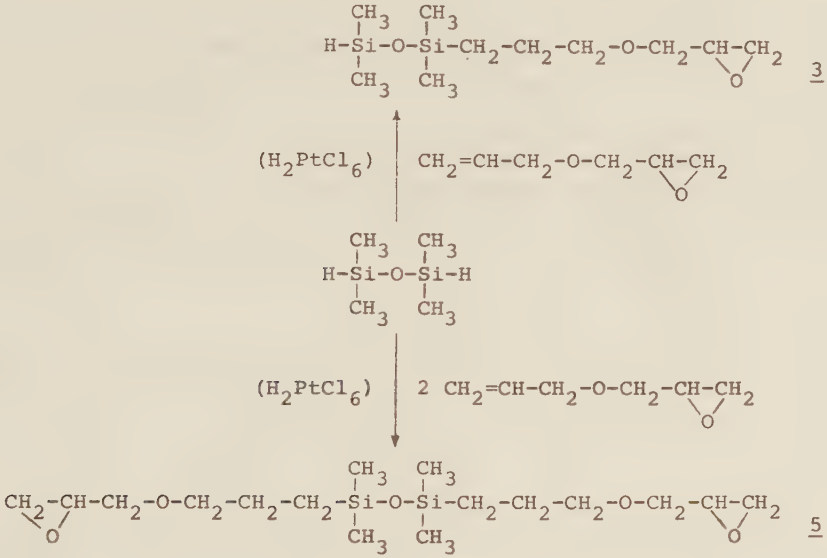
$$\text{-Si-H} + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}OH \xrightarrow{(H_2PtCl_6)} \text{-Si-O-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

Durch anschließende Hydrolyse von 1,3-Bis(3-trimethylsilyloxypropyl)tetramethyldisiloxan wurde das bifunktionelle 1,3-Bis(3-hydroxypropyl)tetramethyldisiloxan (1) und aus der trimethylsilylgeschützten Monoadditionsverbindung wurde 1-(3-Hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (2) erhalten.

3.1.2.2. Synthese von 1-(6,7-Dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (4) und 1,3-Bis-(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (6)

Die Addition von Allylglycidylether [Allyl(2,3-epoxypropyl)-

ether] an 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan mit Hexachlorplatinsäure[+)] als Katalysator ergab bei anschließender Destillation des Reaktionsgemisches die Verbindungen 1-(6,7-Epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (3) und die Diadditionsverbindung 1,3-Bis(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (5).

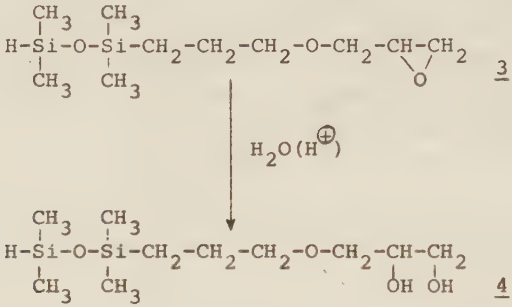


Die Addition des Allylglycidylethers erfolgte unter starker Wärmeentwicklung, und im Hinblick auf die Stabilität der Epoxidgruppe wurde die Innentemperatur des Reaktionsgemisches bei maximal 135°C gehalten. Die Hydrolyse von 3 wurde mit verdünnter Salzsäure bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden konnte das 1-(6,7-Dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (4) aus der organischen Phase isoliert werden. Durch das Ein-

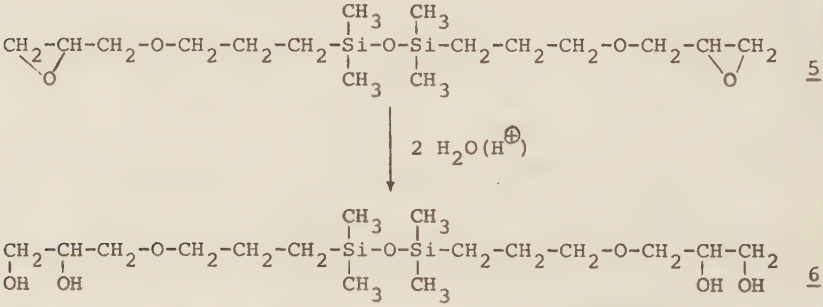
---

[+)] siehe Kap. 4.2.

halten der niedrigen Reaktionstemperatur und das Arbeiten im sauren Medium erfolgte keine Hydrolyse der Si-H-Bindung.



Nach der hydrolytischen Spaltung[37] von Verbindung 5 wurde 1,3-Bis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (6) nach dem Abtrennen der wässrigen Phase erhalten.

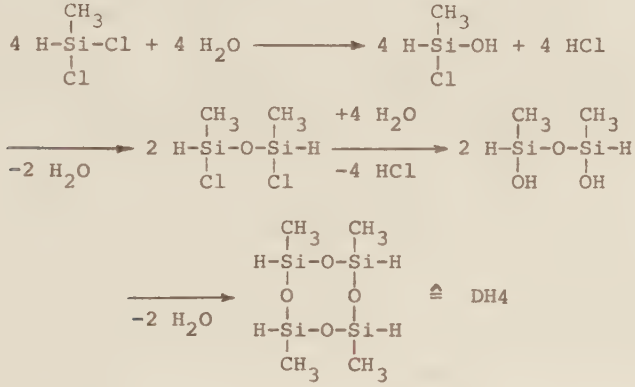


Der Vorteil bei der Addition von ungesättigten Epoxykomponenten an Si-H-Bindungen gegenüber ungesättigten Alkoholen ist in der schon enthaltenen Schutzgruppe der Additionskomponente zu sehen, da die Einführung der Trimethylsilylschutzgruppe besonders bei dem in dieser Arbeit verwendeten Allylalkohol mit Schwierigkeiten verbunden ist. Allyloxytrimethylsilan, Allylalkohol und das als Nebenprodukt entstehende Hexamethyldisiloxan besitzen Siedepunkte, die in dem Temperaturintervall von 97 - 101°C liegen.

3.1.3. Synthese von cyclischen Tetraorganotetrasiloxanen

3.1.3.1. Synthese von 2,4,6,8-Tetrakis(3-hydroxypropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (8)

Als Ausgangsverbindung für die cyclischen Tetraorganotetrasiloxane wurde das cyclische Tetramer 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan[38,39] (DH4)+) in Anlehnung an die Vorschrift von R.O. Sauer, W.J. Schreiber und S.D. Breuer[40] synthetisiert.



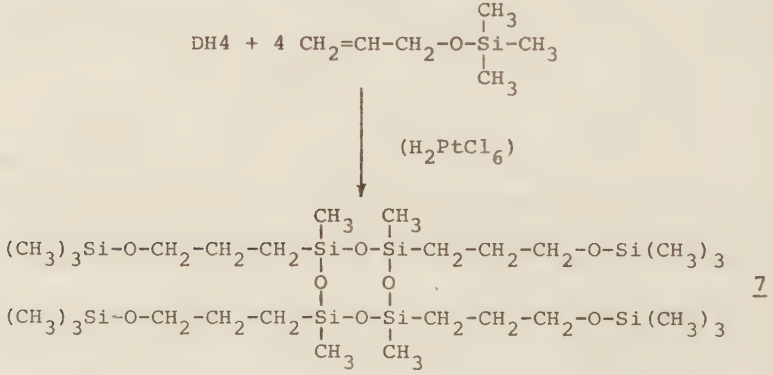
Durch die Einhaltung von 0°C während der Reaktion gelang es, die Ausbeute an DH4 von angegebenen 36,0 % auf 43,4 % zu steigern. Als Edukt wurde das im Handel käufliche Dichlormethylsilan eingesetzt und bei 0°C mit Wasser hydrolysiert. Durch die Zugabe von Ether und die niedrige Temperatur wird die Bildung von kleinen Ringen begünstigt, wobei der Ether das entstehende Siloxan löst und somit einem Angriff des mitentstehenden Chlorwasserstoffes, der sich in der wässrigen Phase löst, weitestgehend entzieht.

+) siehe Anhang

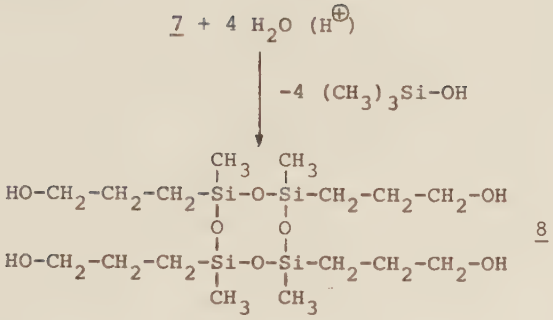
Zu den frisch destillierten cyclischen Tetrameren wurde Hexachlorplatinsäure als Katalysator zugegeben und bei 95°C wurde der trimethylsilylgeschützte Allylalkohol zugetropft. Bei der exothermen Reaktion stieg die Temperatur bis auf 106°C an. Nach beendeter Addition wurde mit 0,2 N Salzsäure bei Raumtemperatur hydrolysiert und nach Abtrennen der wässrigen Phase aus der organischen Phase das 2,4,6,8-Tetrakis(3-hydroxypropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (8) isoliert.

Bei der Hydrolyse der Siloxanverbindung 7 entsteht bei der hier verwendeten Schutzgruppe zunächst Trimethylsilanol. Durch das Vorhandensein von Protonen wird das gebildete Silanol in Hexamethyldisiloxan[41] unter intermolekularer Wasserabspaltung umgewandelt.

Die Synthese von Verbindung 8 läßt sich durch folgende Reaktionsgleichungen veranschaulichen:



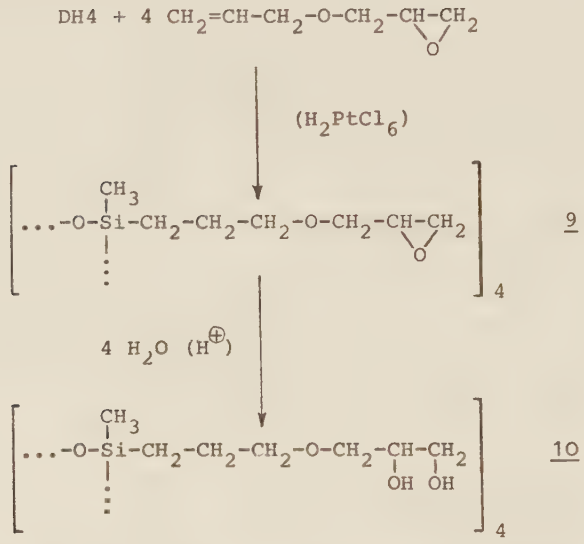
7



3.1.3.2. Synthese von 2,4,6,8-Tetrakis(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (9) und die Hydrolyse zum 2,4,6,8-Tetrakis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (10)

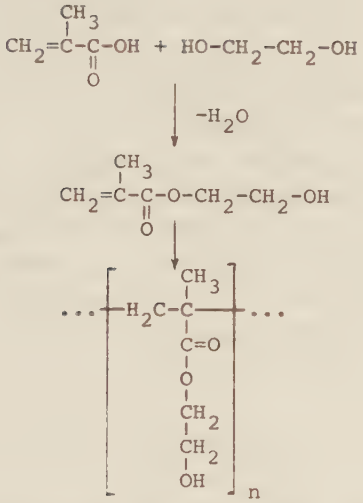
Zum auf 110°C erhitzten Allylglycidylether, der in 25 %igem Überschuß vorgelegt wurde, wurde in Gegenwart von Hexachlorplatinsäure das cyclische Siloxantetramer (DH4) zugegeben. Bei der stark exothermen Reaktion stieg die Temperatur auf 195°C an, ohne daß der Oxiranring[42] sich öffnete. Bei der fraktionierten Vakuumdestillation konnte nur wenig der Verbindung 9 überdestilliert werden, da bei 335°C der größte Teil spontan polymerisierte. Deshalb wurde bei den weiteren Darstellungen die Reinigung in einer Kugelrohrdestillationsapparatur vorgenommen. Hierbei wurden alle niedrigsiedenden Komponenten bis 195°C bei einem Druck von 0,2 hPa abgetrennt. Die anschließende Hydrolyse von 9 mit 5 %iger Salzsäurelösung zum 2,4,6,8-Tetrakis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (10) wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Verbindung 10 läßt sich nicht mehr durch Destillation reinigen, da bei den hohen Temperaturen Zersetzungen eintreten. Die Reinigung des Hydrolyseproduktes 10 wurde durch das Abziehen der

niedriger siedenden Komponenten im Hochvakuum[35] vorgenommen.



3.1.4. Synthese von 1,3-Bis{2-[2-(trimethylsilyloxy)ethoxycarbonyl]propyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) wird als Monomer zur Herstellung von Hydrogelen durch Polymerisation eingesetzt. Im Poly-HEMA liegt als Grundbaustein eine mit Ethylenglykol einmal veresterte Methacrylsäure vor. Dieser große Anteil an freien Hydroxy-Gruppen bedingt eine hohe Polarität sowie die hohe Wasseraufnahmefähigkeit[43].

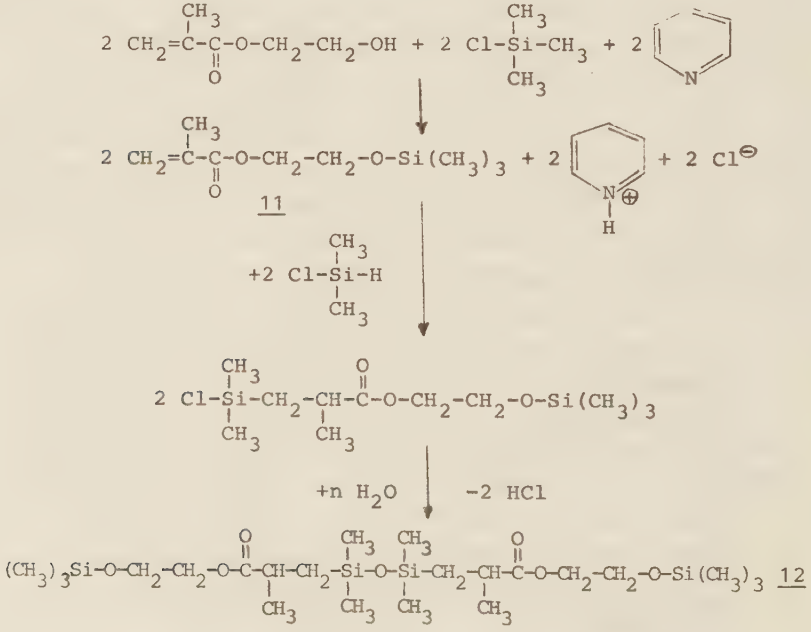


Bei dem Additionsprodukt aus 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und dem an der Hydroxygruppe geschützten HEMA wurde eine Kombination der günstigen Eigenschaften der HEMA-Komponente mit der guten Sauerstoffpermeabilität des Siloxanbausteines erwartet.

Zur Darstellung der bisher unbekannten Verbindung 1,3-Bis-{2-[2-(trimethylsilyloxy)ethoxycarbonyl]propyl}-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (12) wurde das trimethylsilylgeschützte HEMA, welches durch Substitution des Hydroxywasserstoffes durch Trimethylchlorsilan unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, der mit Pyridin abgefangen wurde, mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan durch platinkatalysierte Addition synthetisiert. Wurde bei der Einführung der Schutzgruppe kein Pyridin in äquimolaren Mengen zugegeben, konnte nur ein halogenhaltiges Produkt abdestilliert werden, das geringfügige Mengen Trimethylsilyloxyethylmethacrylat (11) enthielt. Anhand von ^1H - NMR - Spektren konnte das Destillat als 2-Trimethylsilyloxyethyl(3-chlor-2-methyl)propansäureester identifi-

ziert werden, d.h. wenn kein Protonenakzeptor zugesetzt wurde, erfolgte Additon des gebildeten Chlorwasserstoffes an die Doppelbindung des Hydroxyethylmethacrylats.

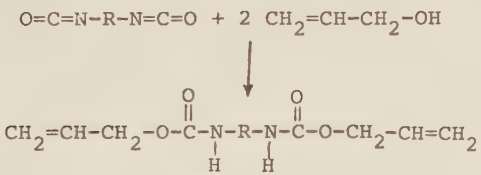
Die Addition an die Disiloxankomponente ergab die OH-Gruppen geschützte Verbindung 12, bei deren Destillation die Ausbeute so gering war, daß nach einem weiteren Syntheseweg gesucht wurde. Hierbei wurde an Chlordimethylsilan Trimethylsilyloxyethylmethacrylat (11) mit Hexachlorplatinsäure als Katalysator addiert. Als Inhibitor gegen vorzeitige Polymerisation der Doppelbindung des HEMA-Bausteines wurde 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (2 Gew.%) zugegeben. Durch Zugabe von Wasser wurde die Zwischenstufe hydrolysiert.

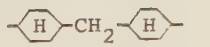


3.1.5. Synthese von Dicarbamidsäurediallylestern und deren Addition an Monohydrogensiloxane

Die Synthese von Methylenbis(1,4-cyclohexandiylcarbamidsäureallylester) (13) wurde zuerst nach der Vorschrift der russischen Autoren V.G. Sinyavskii, A.L. Kravchenko, T. Burmistrov und L.N. Korsakova[44], in der Darstellungsmethoden für Carbamidsäureester aus Diisocyanaten und Alkoholen beschrieben sind, dargestellt. Die gefundenen Ausbeuten lagen bei 67,0 % für die angegebene Vorschrift. Die Synthese von 13 gelang in 77,0 %iger Ausbeute durch einfaches Zutropfen von Methylenbis(1,4-cyclohexandiylisocyanat) (Desmodur W[+]) zu siedendem Allylalkohol[45], wobei die Innentemperatur im Verlauf des Zutropfens auf 110°C gesteigert wurde, um eine Lösung des Reaktionsproduktes zu erhalten. Nach dem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Aceton/Ether wurde 13 als weißes feines Pulver erhalten.

Die Synthese von Hexamethylendicarbamidsäureallylester (14) wurde analog der russischen Vorschrift durchgeführt. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol/Aceton wurde 14 in 68,0 %iger Ausbeute vom Schmelzpunkt 71 - 72°C erhalten.



R:  ; $-(CH_2)_6-$

13 14

[+] siehe Anhang

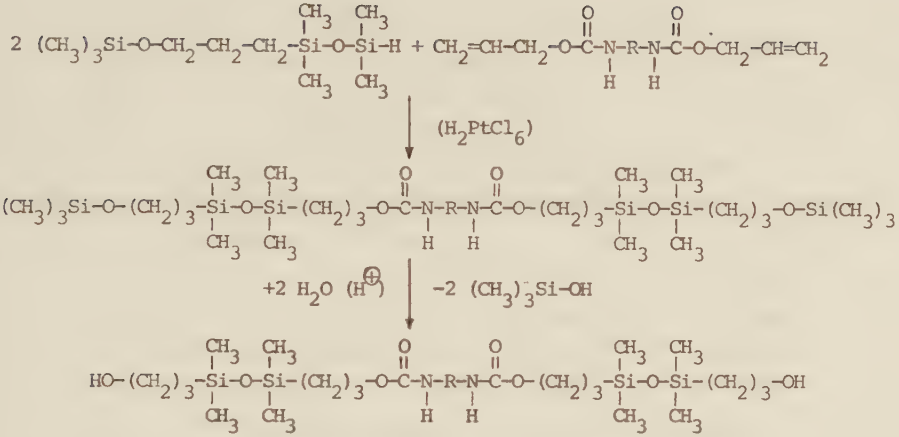
3.1.5.1. Addition der Verbindungen 13 und 14 an H-Siloxane

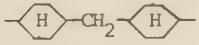
3.1.5.1.1. Synthesen von Hexamethylen-1,6-bis{carbamidsäure-3-[3-(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylester} (15) und Methylenbis-1,4-cyclohexandiylcarbamidsäure-3-[3-(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylester} (16)

Die Verbindung 14 wurde in absolutem Xylol vorgelegt und Hexachlorplatinsäure als Katalysator hinzugegeben. Zur siedenden Xylollösung wurde nun die stöchiometrische Menge von Trimethylsilyloxypropyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung rötlichbraun färbte. Nach der Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure bei Raumtemperatur wurde die organische Phase neutralisiert und getrocknet, um bei der anschließenden Reinigung Zersetzungsreaktionen bzw. die Abscheidung von Gelprodukten zu verhindern. Die Reinigung des Reaktionsproduktes wurde durch Abziehen des Lösungsmittels und anderer niedrigsiedender Stoffe im Vakuum durchgeführt.

Methylenbis{1,4-cyclohexandiylcarbamidsäure-3-[3-(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylester} (16) wurde wie Verbindung 15 synthetisiert. Anstelle von Verbindung 14 wurde als ungesättigte Verbindung der Dicarbamidsäureester aus Allylalkohol und Desmodur W[+)] (13) in absol. Xylol vorgelegt.

[+)] siehe Anhang

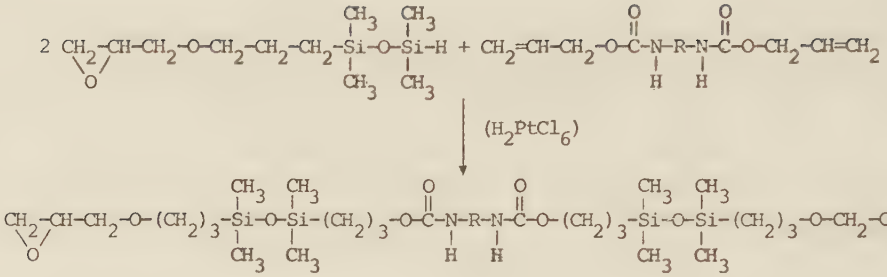


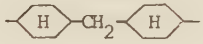
R: $-(CH_2)_6-$; 

15 16

3.1.5.1.2. Synthesen von Hexamethylen-1,6-bis{carbamidsäure-3-[3-(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylester} (17) und Methylenbis-{1,4-cyclohexandiylcarbamidsäure-3-[3-(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]-propylester} (18)

Durch platinkatalysierte Addition von 13 und 14 an 3 in absol. Xylol wurden die bisher noch nicht beschriebenen Epoxyorganosiloxane 17 und 18 analog den vorstehend beschriebenen Verbindungen 15 und 16 synthetisiert.



R: $-(CH_2)_6-$; 

17 18

3.2. Charakterisierung der Organosiloxane

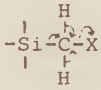
Die Charakterisierung der Substanzen 1 - 18 wurde mit Hilfe von ^1H - NMR - Spektren, IR - Spektren und MS - Spektren durchgeführt. Von den synthetisierten Verbindungen wurden zur weiteren Charakterisierung Elementaranalysen und soweit möglich, Brechungsindizes herangezogen, die im experimentellen Teil aufgeführt werden.

3.2.1. ^1H - NMR - Spektren

Alle Spektren konnten in deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel aufgenommen werden. Die Frequenz des Gerätes betrug 270 MHz und das Referenzsignal TMS wurde nur bei den Verbindungen 13 und 14 verwendet, da in diesen Verbindungen keine Methylgruppen enthalten sind die an Si-Atome gebunden sind. Bei den anderen Verbindungen wurde als Referenzsignal $CHCl_3$ bei 7,25 ppm verwendet. In den nachfolgenden Tabellen wird die Art der Signale durch die Abkürzungen s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett und b = breites Signal gekennzeichnet.

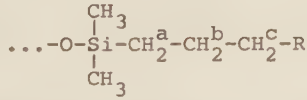
Eine besondere Bedeutung hat die Protonenresonanzspektroskopie für die Gruppendiagnose bestimmter funktioneller Gruppen in C-substituierten Siliciumverbindungen erlangt[46]. Besonders die an Methyl- bzw. Methylengruppen gebundenen Protonen zeigen gegenüber organischen Kohlenstoffverbindungen deutlich verschiedene Resonanzfrequenzen, die bei kleineren δ-Werten liegen.

Der Elektronenzug von elektronegativen Substituenten am α-C-Atom von Siliciumverbindungen führt nicht nur zu einer Verstärkung der X-C-Bindung und zu einer Lockerung der Si-C-Bindung, sondern auch zu einer Acidifizierung der Protonen der α-Methylengruppe[47], was für die chemischen Eigenschaften von Bedeutung ist.



In ^1H - NMR - Spektren konnte festgestellt werden, daß der Einfluß von X noch über zwei dazwischenliegende C-Atome wirksam ist und zu einer Tieffeldverschiebung der α-Methylenprotonen führt.

Als erstes soll hier die Lage der Protonen des in den Verbindungen 1 - 10 und 15 - 18 enthaltenen Propylrestes beschrieben werden.



Die Protonen der α-Methylengruppe des Siloxanmolekülteils der untersuchten Verbindungen ergeben für die H^a-Protonen δ-Werte, die bei 0,5 ppm liegen. Das Signal spaltet deutlich in drei Teilsignale auf, die aber bei Verstärkung des Signals als ein Multiplett erkannt werden. Die H^b-Protonen spalten zu einem Sextett durch die beiden benachbar-

ten Methylengruppen auf. Der Wert ihrer chemischen Verschiebung liegt bei 1,5 bis 1,7 ppm. Die Resonanzsignale der am Heteroatom gebundenen H^C-Protonen ergeben bei 3,3 bis 3,6 ppm[48,49] ein Triplett.

Die genauen δ-Werte der Propylenprotonen der Verbindungen 1 - 10 und 15 - 18 sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Bei den Monoadditionsverbindungen 2, 3 und 4 liegen die Resonanzsignale für die direkt an das Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatome bei 4,64 ppm (2), 4,62 ppm (3) und bei 4,63 ppm (4). Die Signale spalten in ein Quintett auf, was durch die Kopplung mit den Protonen der Methylgruppen am Si-Atom entsteht. Die Kopplungskonstante läßt sich mit ca. 5 - 6 Hz angeben.

Die Protonen der Hydroxygruppe(n) in den Verbindungen 1, 2, 8, 15 und 16 erscheinen als breites Signal aufgrund des Einflusses des dynamischen Austauscheffektes[50] bei δ-Werten von 2,2 - 2,7 ppm (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 Chemische Verschiebung der Hydroxyprotonen in den Verbindungen 1, 2, 8, 15 und 16 im ^1H - NMR - Spektrum in ppm

Verbindung	1	2	8	15	16
δ_{OH}	2,66(b)	2,60(b)	2,60(b)	2,29(b)	2,30(b)

Die chemische Verschiebung der Methylprotonen an den Siliciumatomen liegt bei allen Verbindungen bei 0,0 - 0,15 ppm.

Die Verbindungen 3, 5, 9, 17 und 18 enthalten Allylglycidylether an Si-H-Bindungen mit Hexachlorplatinsäure addiert.

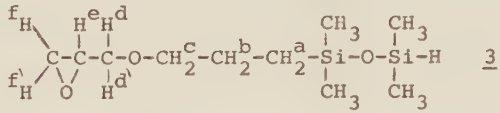
Tabelle 3 Chemische Verschiebung der Protonen H^a, H^b und H^c der Propyleneinheiten in den Verbindungen 1 - 10 und 15 - 18 im ^1H - NMR - Spektrum in ppm

Verb. / Proton	1	2	3	4	5	6	8	9	10	15	16	17	18
H^a	0,44	0,45	0,49	0,47	0,46	0,45	0,49	0,42	0,50	0,52	0,46	0,48	0,46
H^b	1,51	1,50	1,57	1,57	1,54	1,55	1,56	1,50	1,58	1,59	----	1,56	1,55
H^c	3,50	3,47	3,41	3,44	3,40	3,38	3,50	3,34	3,40	3,58	3,49	3,40	3,43

Alle Signale der Potonen H^a, H^b und H^c treten als Multiplett in den Spektren auf.

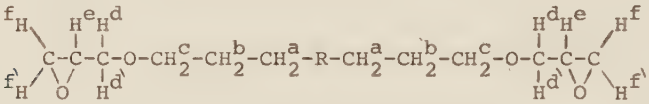
Verbindung 7 trat nur als Zwischenstufe auf und wurde nicht ^1H - NMR - spektroskopisch vermessen.

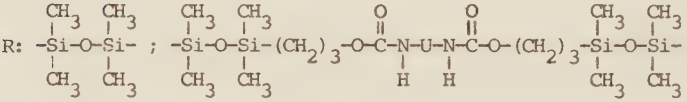
Für die Monoadditionsverbindung läßt sich folgendermaßen indizieren:



3

Die Verbindungen mit mehr als einem Epoxidrest pro Molekül lassen sich wie folgt indizieren:

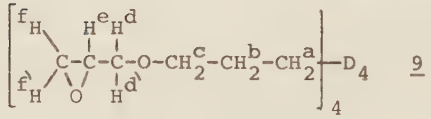




5

17 18

und



9

Die chemische Verschiebung der Protonen H^a, H^b und H^c des Propylenrestes sind für 3, 5, 9, 17 und 18 der Tabelle 3 zu entnehmen. Die verbleibenden Protonen lassen sich mit Kenntnis des ^1H - NMR - Spektrums von reinem Allylglycidylether zuordnen.

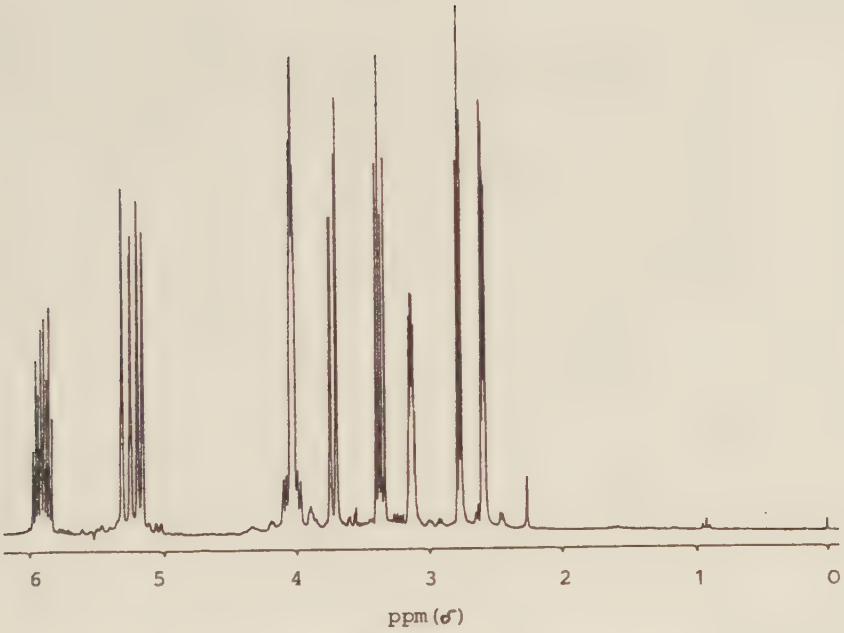


Abb. 1: ^{1}H - NMR - Spektrum von Allylglycidylether

Die Protonen an der Doppelbindung ergeben nach der Addition die Protonen H^a und H^b. Die Protonen H^c liegen bei etwas höherem Feld als im Allylglycidylether, was durch das Nichtmehr-Vorhandensein der Doppelbindung zu erklären ist, die eine Tieffeldverschiebung von 0,5 bis 0,8 ppm bewirkt. Die chemische Verschiebung der Protonen H^d - H^f ist nahezu identisch mit der im Allylglycidyletherspektrum. Die Protonen H^f und $H^{f'}$ erscheinen als Doppeldublett bei 2,5 bis 2,6 ppm und bei 2,7 bis 2,8 ppm. Diese Aufspaltung kommt durch die nicht mehr vorhandene freie Drehbarkeit dieser Methylenprotonen der $\underline{CH\text{-}CH_2\text{-}O}$ Einheit im Oxiranring zustande. Durch die größere Nähe des O-Atoms der Etherbindung am $H^{f'}$-Proton erfolgt eine Tieffeldverschiebung desselben gegenüber dem H^f-Proton. Außerdem fallen bei dem Doppeldublett des $H^{f'}$-Protons zwei Sig-

nale zusammen, so daß das Signal als Triplett erscheint. Die Kopplungskonstanten der Protonen am geminalen C-Atom liegen bei 3 - 4 Hz, was mit den Literaturwerten übereinstimmt[51]. Die chemische Verschiebung von H^e beträgt 3,10 ppm und das Signal erscheint als Multiplett. Bei δ-Werten von 3,30 ppm und 3,65 ppm liegen die Resonanzsignale der Protonen H^d und $H^{d'}$ als Multiplett bzw. als Doppeldublett vor. Hierbei koppeln $H^{d'}$ und H^d miteinander geminal ($J_{d',d} \approx 3$ Hz) und die vicinale Kopplungskonstante $J_{d,e}$ beträgt ca. 12 Hz. Die Kopplungskonstante zwischen H^d und H^e läßt sich nicht ermitteln, da sich hier zwei Signale, nämlich das vom Proton H^d und das der Protonen H^c überlagern. In Tabelle 4 werden die genauen Werte der chemischen Verschiebung der Protonen H^d bis H^f für die Verbindungen 3, 5, 9, 17 und 18 angegeben.

Tabelle 4 Chemische Verschiebung der Protonen H^d - H^f für den Molekülteil $-O-CH_2-\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}-CH_2$ der Verbindungen 3, 5, 9, 17 und 18 im ^1H - NMR - Spektrum in ppm

Verb. / Proton	3	5	9	17	18
H^f	2,55(q)	2,54(q)	2,50(q)	2,56(q)	2,56(q)
$H^{f'}$	2,73(t)	2,74(t)	2,78(t)	2,74(t)	2,76(t)
H^e	3,09(m)	3,10(m)	3,04(m)	3,10(m)	3,12(m)
H^d	3,33(m)	3,32(m)	3,25(m)	3,40(m)	3,34(m)
$H^{d'}$	3,65(q)	3,66(q)	3,61(q)	3,66(q)	3,68(q)

Die Abbildungen 2 bis 4 zeigen alle auftretenden charakteristischen Lagen und Aufspaltungen in den Verbindungen 3, 9 und 17.

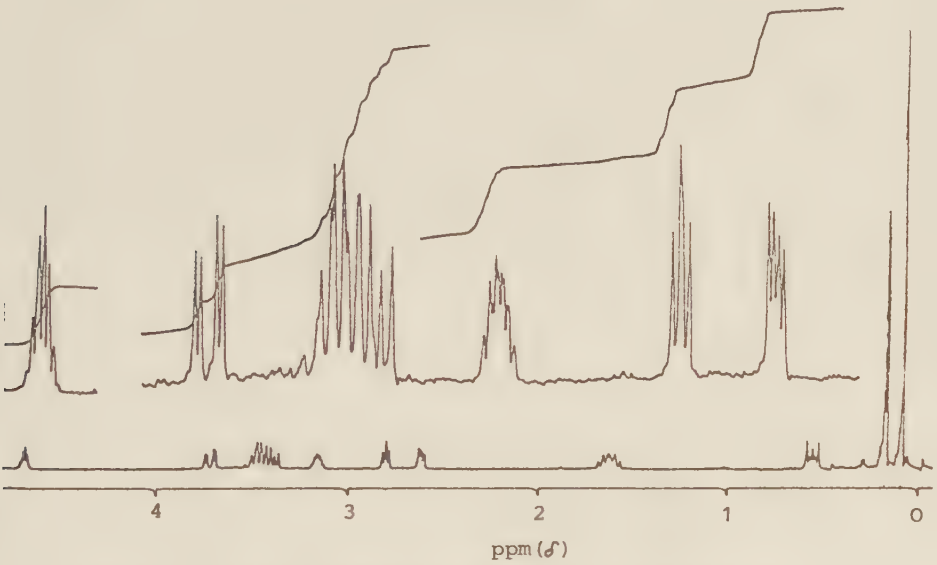


Abb. 2: ^{1}H - NMR - Spektrum (270 MHz) der Verbindung 3 in $CDCl_3$

Durch Öffnen des Oxiranringes in den Verbindungen 3, 5 und 9 erhält man die Hydroxygruppen enthaltenden Verbindungen 4, 6 und 10. Die Protonen des entstandenen 2,3-Dihydroxypropylrestes $R\text{-}CH_2^d\text{-}CH^e(OH^h)\text{-}CH_2^f\text{-}OH^g$ zeigen die in Tabelle 5 angegebenen chemischen Verschiebungen. Als Beispiel sei das ^{1}H - NMR - Spektrum der Verbindung 10 in Abb. 5 wiedergegeben.

Tabelle 5 Chemische Verschiebung in ppm der Protonen des 2,3-Dihydroxypropylrestes der Verbindungen 4, 6 und 10 im ^1H - NMR - Spektrum

Proton / Verb.	H^d	H^e	H^f	H^g	H^h
4	3,48(d)	3,93(m)	3,55(m)	3,55(m)	2,95(d)
6	3,41(m)	3,83(m)	3,57(m)	4,69(s)	?
10	3,49(d)	3,94(m)	3,56(m)	3,54(m)	3,00(b)

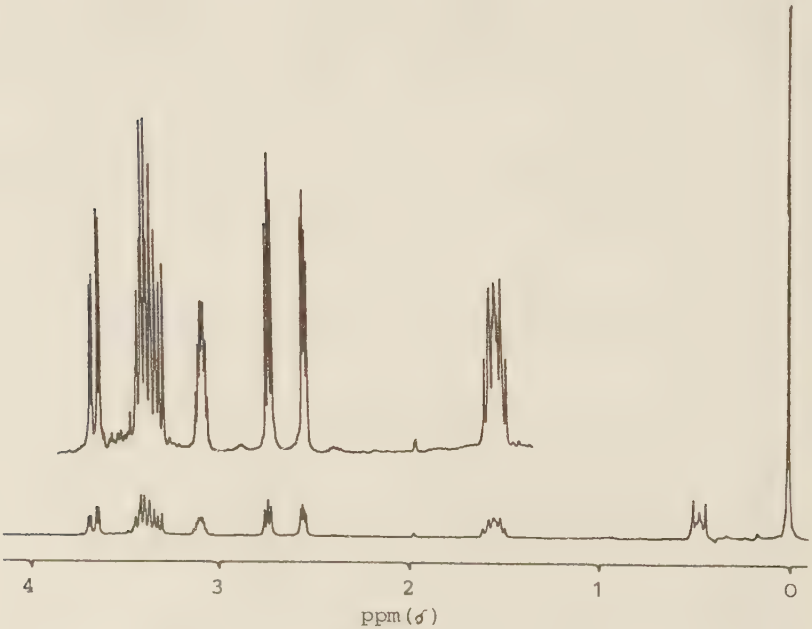


Abb. 3: ^1H - NMR - Spektrum (270 MHz) der Verbindung 9 in $CDCl_3$

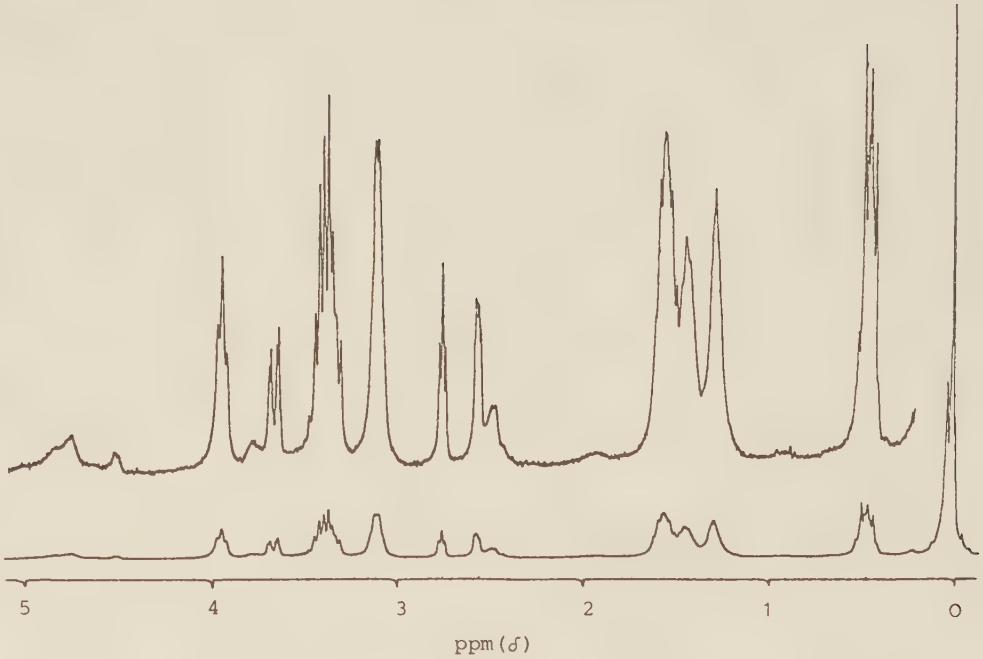


Abb. 4: ^{1}H - NMR - Spektrum (270 MHz) der Verbindung 17 in $CDCl_3$

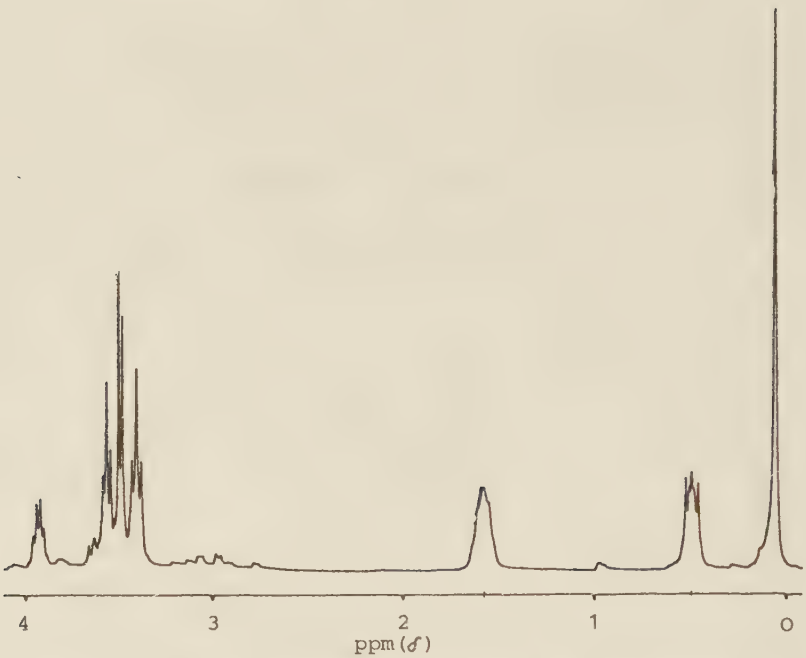
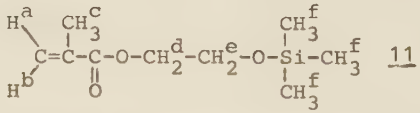


Abb. 5: ^1H - NMR - Spektrum (270 MHz) der Verbindung 10 in $CDCl_3$

Die Verbindung 11 enthält als Molekülbaustein den Methacryloylrest, dessen Protonenlage beschrieben werden soll.



11

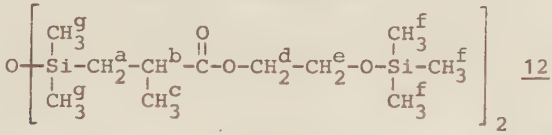
Hierbei koppeln H^a und H^b miteinander geminal, wobei die Kopplungskonstante $J_{a,b} \approx 1$ - 2 Hz beträgt. Die allylische Kopplung mit H^c ($J_{a,c} = J_{b,c} < 1$ Hz) kann in den angefertigten 270-MHz-Spektren nicht beobachtet werden. Die chemische Verschiebung der als Ester gebundenen Ethylenprotonen liegt bei ca. 4 ppm, wobei die Protonen der an die Esterfunktion der Methacrylsäure gebundenen Methylen-

gruppe bei tieferem Feld ($\delta > 4,0$) erscheinen als die Methylenprotonen, die an den Trimethylsilyloxyrest gebunden sind. Die Protonensignale der drei an das Siliciumatom gebundenen Methylengruppen H^f liegen bei 0,05 ppm. Die Werte der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonenarten sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6 Chemische Verschiebung in ppm der Protonen der Verbindung 11 im ^1H - NMR - Spektrum

Proton	H^a	H^b	H^c	H^d	H^e	H^f
δ	6,05(s)	5,49(m)	1,88(s)	4,15(m)	3,75(m)	0,05(s)

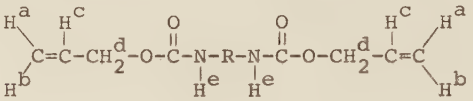
Die Verbindung 12 wurde durch Addition von 11 an 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan erhalten und enthält wie aus folgender Strukturformel ersichtlich ist, sieben verschiedene Protonenarten.

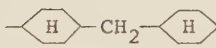


12

Die Resonanzsignale der Methylprotonen H^f und H^g lassen sich nicht voneinander unterscheiden und erscheinen bei 0,05 ppm als Multiplett. Die Methylenprotonen H^a erscheinen als Multiplett bei etwas tieferem Feld (0,77 ppm) als z.B. die Methylenprotonen der Komponenten 1 und 2, was auf den Einfluß des mit zwei O-Atomen substituierten ß-ständigen C-Atoms zurückzuführen ist. Das Methinproton in Nachbarschaft zu diesem C-Atom ergibt bei 2,01 ppm ein Quintett. Die Methylprotonen H^c spalten bei 1,21 ppm zu einem Dublett auf. Bei 3,81 ppm und 4,19 ppm treten die Resonanzsignale der Methylenprotonengruppen H^e und H^d als Multiplett auf.

Die Verbindungen 13 und 14 enthalten jeweils zweimal die Allylreste, welche über eine Urethanbrücke mit dem mittelständigen aliphatischen Molekülteil verbunden sind und lassen sich folgendermaßen indizieren:



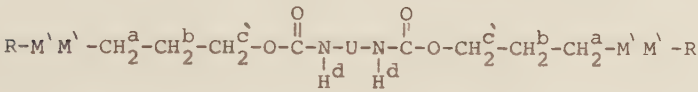
R:  ; $-CH_2^f-CH_2^g-CH_2^h-CH_2^h-CH_2^g-CH_2^f-$

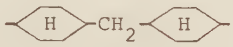
13 14

Die Protonen H^a und H^b koppeln hierbei miteinander geminal ($J_{a,b} = J_{b,a} \approx 1$ Hz) und mit dem Proton H^c je nach Lage entweder mit der Kopplungskonstante J_{cis} oder J_{trans}. In der hier gewählten Bezeichnung entspricht $J_{cis} = J_{a,c}$. Die Kopplungskonstante weist einen Wert von 10 Hz auf. Die Transkopplungskonstante $J_{b,c}$ beträgt 18 Hz. Die Signale für die chemische Verschiebung liegen für H^a bei 5,1 - 5,2 ppm und für H^b bei 5,25 - 5,30 ppm. Für das H^c-Proton erscheint bei 5,9 ppm ein Multiplett. Die Methylenprotonen in Nachbarschaft zum Urethan-O-Atom koppeln mit dem H^c-Proton und spalten bei 4,5 ppm zum Dublett auf. Die allylische Kopplung mit H^a und H^b konnte nicht beobachtet werden. Das N-H-Signal der Verbindung 13 liegt bei 4,84 ppm, das der Verbindung 14 bei 6,29 ppm. Im Gegensatz zu den übrigen Spektren wurde das von 14 als einziges in Aceton-d_6 aufgenommen. Bei Zugabe von D_2O tauschen die N-H-Protonen aus bzw. erscheinen bei einer anderen chemischen Verschiebung, was mit der Solvensänderung bei der D_2O-Zugabe zu erklären ist. Die Methylen- und Methinprotonen der aliphatischen Reste erscheinen bei ppm-Werten von 1 bis 4. Hierbei ist eine eindeutige Zuordnung der Signale bei der den Methylenbis-1,4-cyclohexandiyl-Rest enthaltenden Verbindung 13 durch die äquatorialen bzw. axialen Lagen der Protonen in den Cyclohexan-

ringen nicht mehr möglich. Die Werte der chemischen Verschiebung der einzelnen Protonen sind der Tabelle 7 zu entnehmen.

Die durch Addition von 13 und 14 an die Verbindungen 2 und 3 erhaltenen Reaktionsprodukte zeigen die in Tabelle 8 zusammengestellten chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonenarten. Die Verbindungen werden folgendermaßen indiziert:



U: $-CH_2^e-CH_2^f-CH_2^g-CH_2^g-CH_2^f-CH_2^e-$; 

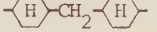
15, 17 16, 18

Die δ-Werte der Reste R der Verbindungen 15 - 18 sind den Tabellen 2, 3 und 4 zu entnehmen. Für die Methylgruppen des Siloxanteils M'M' liegen die δ-Werte zwischen O,O und O,1 ppm. Die chemischen Verschiebungswerte für die mit H^a und H^b bezeichneten Protonen im Propylenrest unterscheiden sich nicht von den schon früher besprochenen Protonen in gleichen Molekülteilen. Für die H^c-Protonen gilt dies jedoch nicht mehr. Durch die Nachbarstellung des Urethan-O-Atoms erfahren sie eine deutliche Tieffeldverschiebung (ca. O,4 - O,5 ppm) gegenüber den H^c-Protonen in Nachbarschaft zur Hydroxygruppe oder dem O-Atom in einem Ether. In den Verbindungen mit OH-Gruppen tauschen diese bei Zugabe von D_2O aus, die N-H-Protonen in allen vier Verbindungen dieses Typs hingegen nicht.

Tabelle 7 Chemische Verschiebung der Protonen in den Verbindungen 13 und 14 im ^1H - NMR - Spektrum in ppm

Proton / Verb.	H^a	H^b	H^c	H^d	H^e	H^f	H^g	H^h	
13	5,20(m)	5,30(m)	5,92(m)	4,50(d)	4,84(b)	—	—	—	0,80-3,90(m)
14	5,14(d)	5,27(q)	5,90(m)	4,49(d)	6,29(b)	3,14(m)	1,50(m)	1,34(m)	

Tabelle 8 Chemische Verschiebung der Protonen in den Verbindungen 15 - 18 im ^1H - NMR - Spektrum in ppm

Proton / Verb.	H^a	H^b	H^c	H^d	H^e	H^f	H^g	
15	0,52(m)	1,59(m)	3,99(t)	4,94(b)	3,14(m)	1,48(m)	1,32(m)	
16	0,46(m)	1,52(m)	3,96(t)	4,52(b)	—	—	—	1,14-3,50(m)
17	0,48(m)	1,56(m)	3,95(t)	4,76(b)	3,10(m)	1,44(m)	1,29(m)	
18	0,46(m)	1,55(m)	3,94(t)	4,56(b)	—	—	—	0,80-2,10(m)

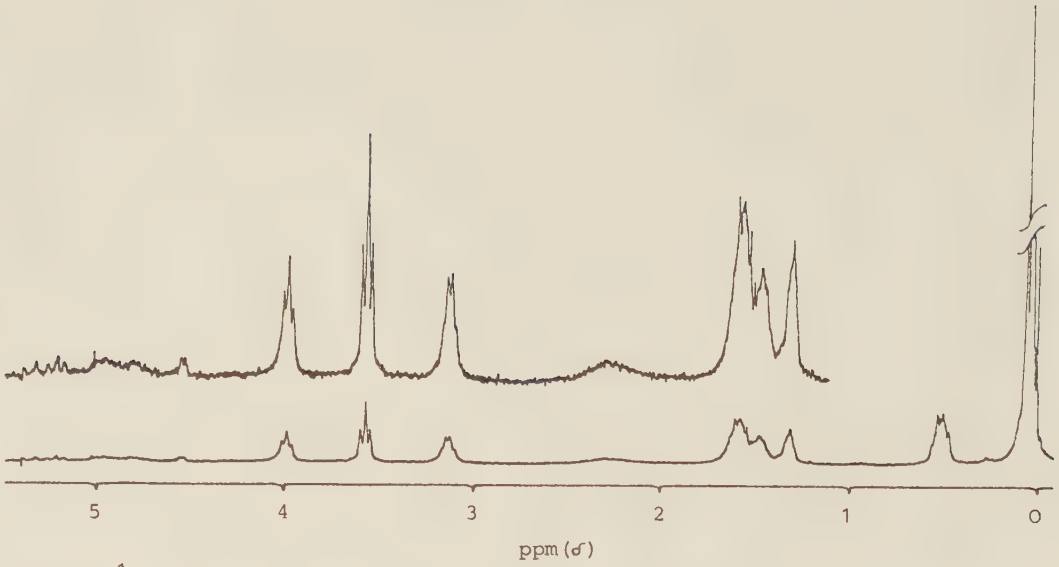


Abb. 6: ^{1}H - NMR - Spektrum (270 MHz) der Verbindung 15 in $CDCl_3$

3.2.2. IR - Spektren

In diesem Abschnitt sollen die IR - Spektren der dargestellten oligomeren Verbindungen besprochen werden. Eine Zuordnung der charakteristischen Banden wurde nach allgemeinen Angaben von Williams u. Fleming[52], L.J. Bellamy[53] sowie H. Günzler und H. Böck[54] vorgenommen.

Für die Charakterisierung von siliciumorganischen Verbindungen ist die IR - Spektroskopie eine der wichtigsten Methoden. Als eine der intensivsten Absorptionsbanden tritt bei den offenkettigen und cyclischen Siloxanen bei 1000 bis 1100 cm^{-1} die Si-O-Valenzschwingung[55] auf. Diese Bande ändert kaum ihren Absorptionsbereich bei Änderung der Art des Substituenten, hingegen zeigt sie eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen in cyclischen Siloxanen bei Zunahme der Ringgröße. Als weitere sehr stark-IR-intensive Absorption[56] ist im Bereich 2120 - 2170 cm^{-1} die Si-H-Valenzschwingung zu sehen. Im Wellenzahlenbereich unter 1000 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} zeigen sowohl cyclische als auch lineare Polyhydrogensiloxane je nach Anzahl der enthaltenen Si-H-Bindungen charakteristische Bandenzahlen[57].

Die C-H-Valenzschwingung der an Siliciumatome gebundenen Methyl- und Methylengruppen tritt an der gleichen Position auf, wie die entsprechende Schwingung in reinen Kohlenwasserstoffen[58]. Die CH_3-Deformationsschwingungen liegen bei 1400 cm^{-1} - 1470 cm^{-1} für die asymmetrischen und bei 1250 cm^{-1} für die symmetrischen Schwingungen[57].

Die Urethangruppen enthaltenden Verbindungen zeigen im Bereich 1500 - 1710 cm^{-1} die für sekundäre Urethane typischen Amidbanden I und II. Bei ca. 1250 cm^{-1} liegt die aus drei gekoppelten Schwingungen bestehende Amidbande III, die sich jedoch mit der ebenfalls bei ca. 1250 cm^{-1} lie-

genden ($Si-CH_3$)-Deformationsschwingung überlagert. Als Kontrollbande für diese Gruppe erscheint bei ca. 3340 cm^{-1} die N-H-Valenzschwingung.

Die N-H-Schwingungen bei ca. 3340 cm^{-1} werden in den Verbindungen 15 und 16 durch die OH-Valenzschwingung, die als breites Signal in diesem Gebiet auftritt, überdeckt und sind nur als Schulter zu erkennen.

Durch die Molekülsymmetrie[59] in den Carbamidsäureallylestern zeigt die C=C-Valenzschwingung der Doppelbindung eine geringe Intensität bei 1620 - 1660 cm^{-1}. Die C-H-Valenzschwingungen dieses Molekülteils liegen bei Wellenzahlen über 3000 cm^{-1}.

In den nachfolgenden Tabellen sind die wichtigsten IR-Banden der Verbindungen 1 - 18, ihre Intensitäten, sowie ihre Zuordnung aufgeführt.

Die Bandenintensitäten werden in n/10 angegeben, wobei n die Höhe des gesamten Absorptionsbereiches darstellt.

Die Abbildungen 7 - 9 zeigen drei Arten von Organosiloxanverbindungen, die in dieser Arbeit beschrieben werden.

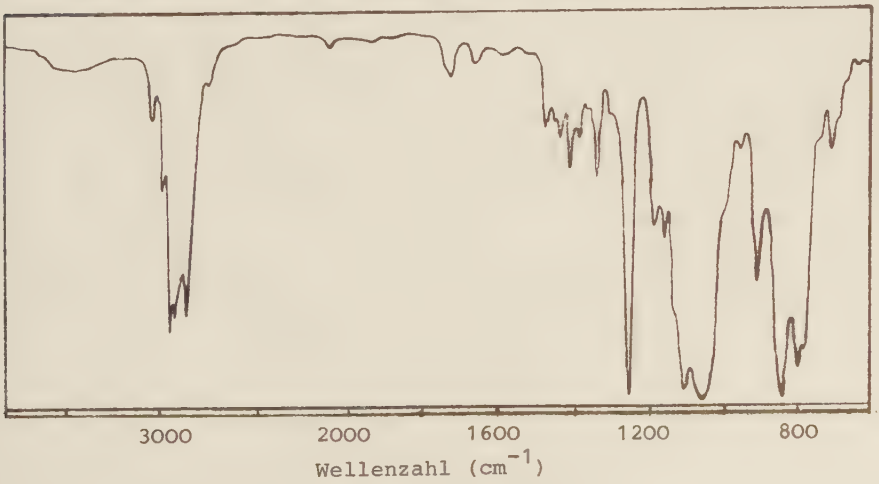


Abb. 7: IR - Spektrum der Verbindung 5

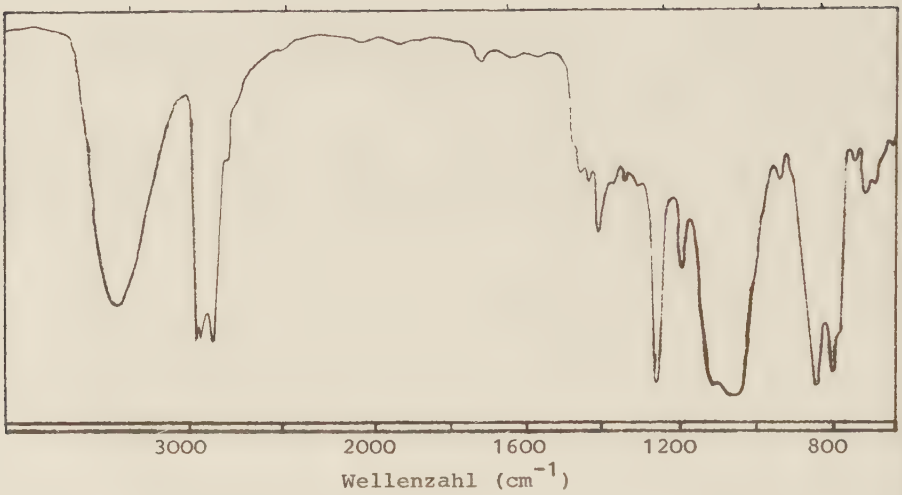


Abb. 8: IR - Spektrum der Verbindung 6

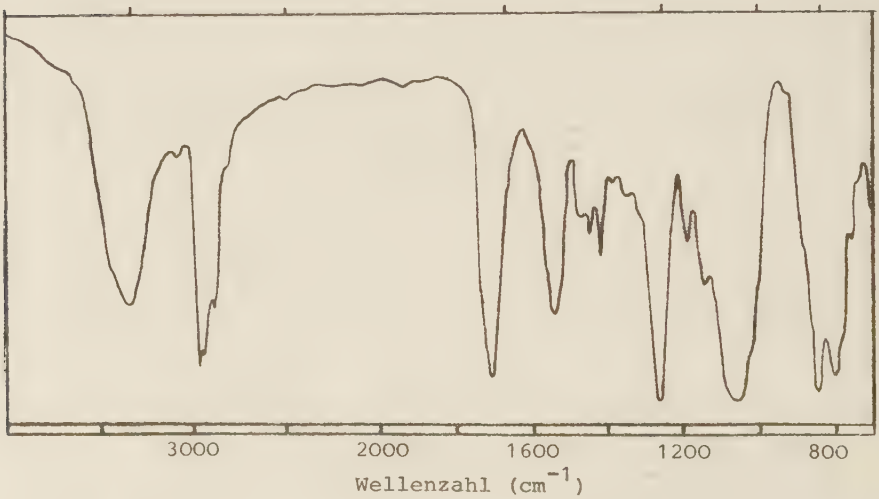


Abb. 9: IR - Spektrum der Verbindung 15

Tabelle 9 Frequenzen (cm^{-1}) und Intensitäten (n/10) charakteristischer IR-Banden der Verbindungen 1, 4, 6, 8 und 10

1	4	6	8	10	Zuordnung
690(3)	690(3)	685(3)	690(3)	?	ν_s(Si-C)
755(4)	?	?	760(4)	760(5)	ν_{as}(Si-C)
800(6)	800(8)	795(8)	800(6)	810(6)	ν_{as}(Si-CH_3)
842(7)	840(8)	842(8)	845(7)	840(5)	ν(Si-CH_3)
1060(7)	1050(9)	1060(8)	1060(8)	1085(9)	ν(Si-O-Si)
?	1110(8)	1115(8)	?	1115(9)	ν_{as}(C-O-C)
1180(3)	1180(4)	1190(5)	1185(3)	1195(4)	δ(C-H)
1255(7)	1250(8)	1255(8)	1260(7)	1265(7)	δ(Si-CH_3)
1412(3)	1410(3)	1410(4)	1415(3)	1415(3)	δ(Si-C-H)
1438(2)	1430(3)	1438(3)	1440(2)	1440(2)	δ(C-H)
-	2105(8)	-	-	-	ν(Si-H)
2880(5)	2870(7)	2875(7)	2880(5)	2880(5)	ν_s(-CH_2-)
2935(6)	2940(7)	2940(7)	2940(6)	2940(5)	ν_{as}(-CH_2)
2960(7)	2960(7)	2960(7)	2960(7)	2970(4)	ν_s(-CH_3)
3340(5)	3380(6)	3400(6)	3350(5)	3450(3)	ν(-OH)

Tabelle 10 Frequenzen (cm^{-1}) und Intensitäten (n/10) charakteristischer IR-Banden der Verbindungen 2, 3, 5 und 9

2	3	5	9	Zuordnung
690(3)	710(3)	705(3)	?	ν_s(Si-C)
760(4)	780(7)	780(8)	760(7)	ν_{as}(Si-C)
800(6)	?	800(8)	805(8)	ν_{as}(Si-CH_3)
840(7)	842(8)	840(9)	840(7)	ν(Si-CH_3)[a]
-	912(9)	912(7)	912(7)	ν(C-O)
1060(8)	1065(9)	1060(9)	1060(9)	ν(Si-O-Si)
-	1115(8)	1110(9)	?	ν_{as}(C-O-C)[b]
1180(3)	1190(3)	1185(5)	1190(7)	δ(C-H)
1255(7)	1260(9)	1255(9)	1260(8)	δ(Si-CH_3)
1412(2)	1420(3)	1415(4)	1412(4)	δ(Si-C-H)
1438(2)	1440(3)	1440(3)	1440(4)	δ(C-H)
2125(7)	2130(7)	-	-	ν(Si-H)
2880(7)	2880(7)	2875(7)	2880(8)	ν_s(-CH_2)
2935(6)	2940(7)	2940(7)	2940(8)	ν_{as}(-CH_2-)
2960(6)	2970(8)	2980(7)	2980(7)	ν_s(-CH_3)
-	3060(2)	3060(2)	3060(3)	ν(O-C-H)
3340(4)	-	-	-	ν(-OH)

[a] Valenzschwingung der Si-CH_3-Gruppe und die Valenzschwingung des Oxiranringes, die sich in 3, 5 und 9 überlagern

[b] Valenzschwingung der Etherbindung

Tabelle 11 Frequenzen (cm^{-1}) und Intensitäten (n/10) charakteristischer IR-Banden der Verbindungen 11, 12, 13 und 14

11	12	13	14	Zuordnung
745(4)	760(4)	-	-	ν_{as}(Si-C)
810(4)	805(8)	-	-	ν_{as}(Si-CH_3)
840(8)	845(8)	-	-	ν(Si-CH_3)
935(6)	-	930(5)	930(5)	ω(=CH_2)
1035(4)	1050(8)	1040(7)	1060(6)	τ(C=CH_2)
1100(8)	1085(8)	-	-	ν(Si-O-Si)
1125(8)	?	-	-	ν(C-O)
1165(9)	1160(6)	-	-	ν_{as}(C-O-C)
1245(8)	1265(8)	-	-	δ(Si-CH_3)
-	-	1250(8)	1265(9)	Amid III
1445(4)	1420(4)	1445(9)	?	δ(C-H)
?	1465(4)	1460(4)	-	δ(CO-O-CH_2)
-	-	1540(9)	1535(9)	Amid II
1630(4)	-	1645(6)	1650(6)	ν(C=C)
-	-	1690(9)	1690(9)	Amid I
1715(9)	1720(7)	-	-	ν(C=O)
2860(4)	2860(4)	2860(4)	2870(5)	ν_s(-CH_2-)
2940(6)	2970(8)	2935(8)	2950(6)	ν_{as}(-CH_2-)
3100(3)	-	3090(3)	3100(2)	ν(=CH_2)
-	-	3310(7)	3340(8)	ν(-NH)

Tabelle 12 Frequenzen (cm^{-1}) und Intensitäten (n/10) charakteristischer IR-Banden der Verbindungen 15 - 18

15	16	17	18	Zuordnung
690(4)	690(4)	690(2)	690(3)	ν_s(Si-C)
710(4)	710(4)	710(3)	710(4)	ν(Si-C)
?	?	780(8)	780(8)	ν_{as}(Si-C)
800(9)	800(8)	800(9)	800(8)	ν_{as}(Si-CH_3)
845(9)	845(9)	845(9)	845(9)	ν(Si-CH_3) [a]
?	925(6)	915(4)	912(6)	ν(C-O)
1060(9)	1080(9)	1060(9)	1055(9)	ν(Si-O-Si)
-	-	1110(9)	1105(8)	ν_{as}(C-O-C) [b]
1185(5)	1195(5)	1190(7)	1195(6)	δ(C-H)
1260(9)	1260(9)	1260(9)	1255(9)	Amid III
1415(4)	1415(6)	1415(6)	1415(6)	δ(Si-C-H)
1445(4)	1455(7)	1445(6)	1455(6)	δ(C-H)
1540(6)	1540(8)	1535(8)	1530(8)	Amid II
1705(8)	1710(9)	1715(9)	1720(9)	Amid I
2880(6)	2860(8)	2870(8)	2860(8)	ν_s(-CH_2-)
2940(8)	2940(9)	2940(9)	2940(9)	ν_{as}(-CH_2-)
2970(8)	2970(9)	2965(9)	2960(9)	ν_s(-CH_3)
-	-	3060(4)	3060(5)	ν(O-C-H)
3340(6)	3340(6)	3350(8)	3340(7)	ν(-NH)

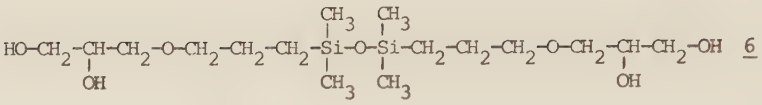
[a,b] siehe Tabelle 10 für Verbindung 17 und 18

3.2.3. Massenspektren

Die Massenspektren der synthetisierten Verbindungen zeigen eine große Anzahl von Bruchstücken. Die Abspaltung von an Siliciumatome gebundenen Methylgruppen ist in allen Spektren zu beobachten. Dies läßt sich durch die relativ geringe Bindungsstärke von Si-C-Bindungen erklären. Hinzu kommt noch, daß $Si-CH_3$ weniger stabil ist, als $Si-CH_2-R$, wobei R ein Substituent mit positivem I-Effekt sein muß. Die Abtrennung der Seitenketten mit mehr als einem C-Atom ergibt eine große Vielfalt von Bruchstücken (siehe experimenteller Teil). Das Silicongerüst zeigt durch die gleichartigen Bindungen alle denkbaren statistischen Brüche. Als Nachteil für die Strukturicherung muß das Fehlen des Molpeaks bei den meisten Verbindungen angesehen werden. Die Ursache hierfür kann durch eine mögliche thermische Zersetzung der Verbindungen vor der Ionisierung gegeben sein.

In den Verbindungen mit Trimethylsilyloxygruppen wurden die charakteristischen Fragmente von $C_3H_9Si^+$ und $C_3H_{10}OSi^+$ gefunden.

Die Abbildungen 10 und 11 geben die Fragmentierungsschemata von 6 und 8 wieder, in denen typische Bruchstücke der Siloxane auftreten.



6

m/e 398(M^+)

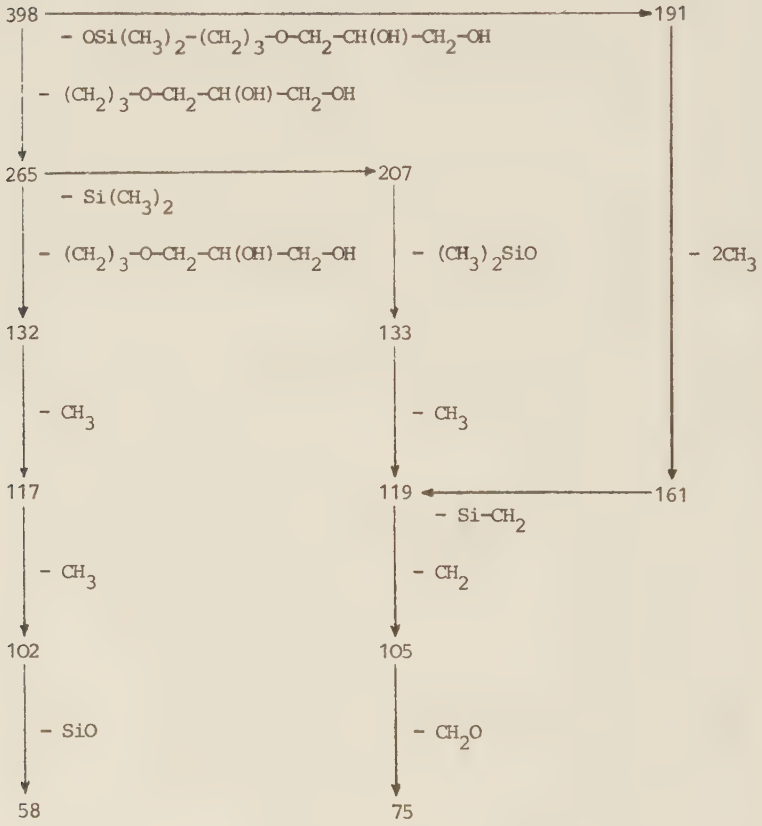
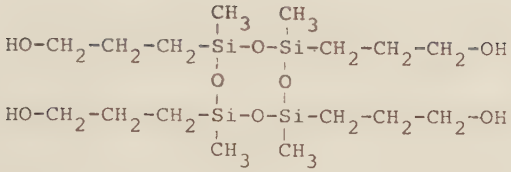


Abb. 10: Fragmentierungsschema von 6



8

m/e 473(M^+)

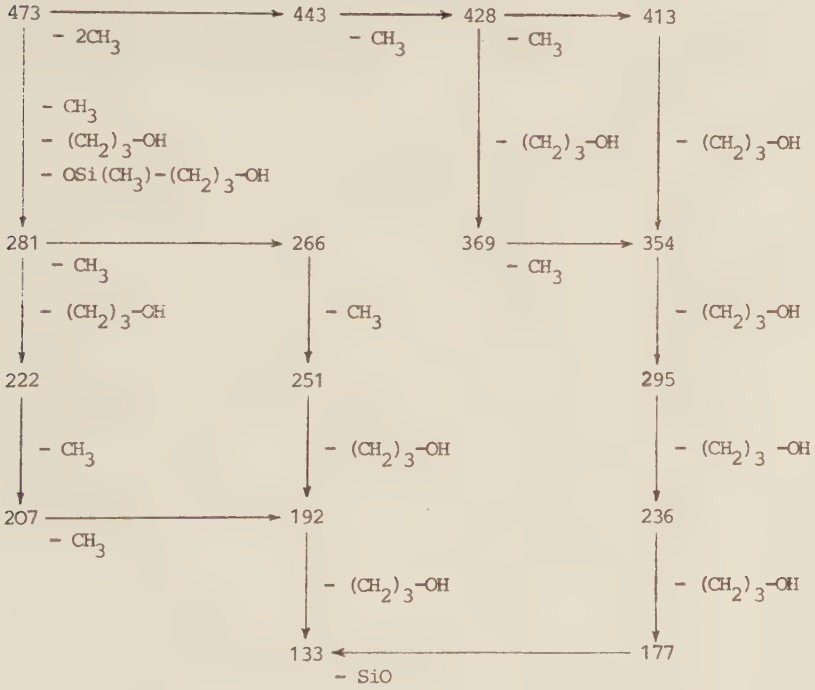
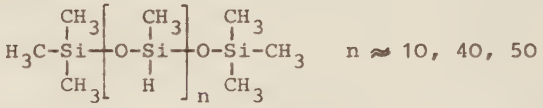


Abb. 11: Fragmentierungsschema von 8

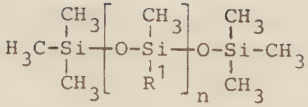
3.3. Polymethylorganosiloxane

Reine Polydimethylsiloxanketten liegen in einer Helixstruktur vor. Das physikalisch-chemische Verhalten der polymeren Organosiloxane wird durch die Art der Organosubstituenten bestimmt. Eingehend untersucht sind substituierte Polymere, die neben Methyl- auch Phenylgruppen enthalten. Hierbei unterscheiden sich die beiden Typen besonders in ihren Schmelz- und Siedepunkten. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Polymethylhydrogensiloxanen



handelt es sich um Industrieprodukte mit ca. 10, 40 und 50 Si-H-Baueinheiten. Diese Polymethylhydrogensiloxane wurden in Dioxan gelöst und in der Siedehitze wurden die äquivalenten Mengen Allyloxytrimethylsilan bzw. Allylglycidylether, bezogen auf die enthaltenen $-OSi(CH_3)H$-Einheiten, zusammen mit dem Katalysator Hexachlorplatinsäure zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 6 Stunden unter Rückfluß gehalten worden war, wurden zwei Aufarbeitungswege eingeschlagen.

Beim ersten Weg wurden die Polymethylorganosiloxane mit der Trimethylsilylschutzgruppe bzw. mit der noch intakten Epoxidbrücke isoliert.

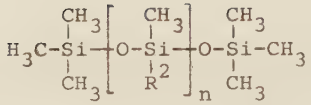


n ≈ 10, 40, 50

Verb.	19	20	21	22	23	24
n	10	40	50	10	40	50
R^1	$-CH_2-CH_2-CH_2-O-Si(CH_3)_3$			$-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH-CH_2$ (O)		

Die Ausgangsverbindungen haben Brechungsindizes, die zwischen 1,3950 und 1,3990 bei 20°C liegen. Nach der Addition der beiden Allylverbindungen liegen die n_D^{20}-Werte für die Reaktionsprodukte 19 - 21 aus Polymethylhydrogensiloxan mit n = 10 (19) und n = 40 (20) und dem geschützten Allylalkohol bei 1,4350 und 1,4370. Die Verbindung 19 erstarrte beim Stehenlassen zu einem klaren Feststoff, der bei Beanspruchung zerbröselt. Für das Siloxan mit n = 50 (21) wurde ein Feststoff isoliert. Für die Produkte aus den drei Siloxanverbindungen und Allylglycidylether wurden n_D^{20}-Werte von 1,4528 für n = 10 (22), 1,4611 für n = 40 (23) und 1,4622 für n = 50 (24) gemessen. Diese n_D^{20}-Werte liegen um 0,04 bzw. 0,025 höher als die der Ausgangsverbindungen.

Beim zweiten Weg wurden die Additionsverbindungen mit verdünnter Mineralsäure bei Raumtemperatur hydrolysiert. Nach dem Abtrennen der wässrigen Phase und dem Neutralwaschen der organischen Phase wurden die Poly(hydroxyalkyl)methylsiloxane isoliert. Die Brechungsindizes liegen bei den hydrolysierten Verbindungen höher als in den geschützten Verbindungen. Bei der Ausgangsverbindung mit n = 50 wurde mit Allyloxytrimethylsilan ein festes Reaktionsprodukt erhalten.



n ≈ 10, 40, 50

Verb.	25	26	27	28	29	30
n	10	40	50	10	40	50
R^2	$-CH_2-CH_2-CH_2-OH$			$-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2(OH)$		

Die so synthetisierten Polyorganosiloxane wurden wie in Kap. 3.5. beschrieben, zur Oberflächenäquilibrierung von Siloxanelastomeren verwendet.

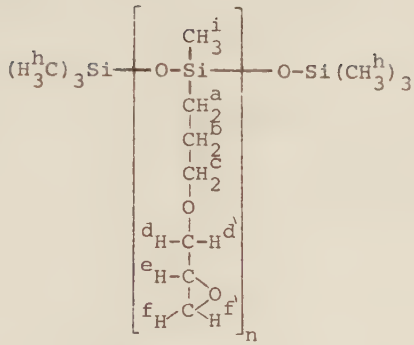
3.3.1. Charakterisierung der Verbindungen 19 - 30

3.3.1.1. ^1H - NMR - Spektren

Die ^1H - NMR - Spektren der Verbindungen 19, 20, 25 und 26 weisen für den Propylenrest die gleichen chemischen Verschiebungen auf wie Verbindung 1 (siehe Tabelle 3). Die OH-Protonen der Verbindungen 25 und 26 erscheinen bei 2,7 ppm als breites Signal.

Von 21 und 27 konnten keine ^1H - NMR - Spektren angefertigt werden, da die Verbindungen nicht löslich waren.

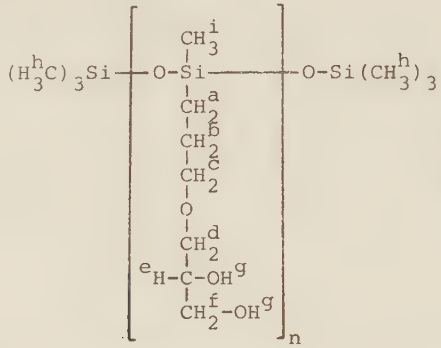
Für die Verbindungen 22 - 24 und 28 - 30 wurden stellvertretend von 23 und 29 ^1H - NMR - Spektren angefertigt. Verbindung 23 läßt sich wie auf der folgenden Seite angegeben indizieren.



23

Die Methylprotonen H^h und H^i erscheinen gemeinsam bei 0,1 ppm als sehr intensives Signal. Die Methylenprotonen H^a und H^b haben δ-Werte von 0,55 ppm und 1,63 ppm. Die dem Ethersauerstoff benachbarten Methylenprotonen H^c fallen mit dem H^d-Proton der zwischen Oxiranring und Ethersauerstoff liegenden Methylengruppe zusammen und ergeben bei 3,40 ppm ein Multiplett. Die Methylengruppe zwischen dem O-Atom und dem Oxiranring ist in der freien Drehbarkeit um ihre σ-Bindungen behindert. Dadurch erscheinen ihre Protonen H^d und $H^{d'}$ bei verschiedenen δ-Werten. Das Proton $H^{d'}$ wird durch den I-Effekt der benachbarten Gruppen zu 3,71 ppm verschoben und ergibt ein Quartett. Das verbleibende Methinproton H^e ergibt bei 3,13 ppm ein Multiplett und die Protonen H^f und $H^{f'}$ des Oxiranringes liegen bei 2,78 ppm und 2,59 ppm. Bei der hydrolysierten Verbindung 29, die sich wie auf der folgenden Seite angegeben indizieren läßt, liegen die Methylenprotonen H^a, H^b und H^c bei den gleichen δ-Werten wie in der Verbindung 17. Die Protonen H^d bis H^f des ursprünglichen Restes mit dem Oxiranring wurden nach der Hydrolyse bei anderen δ-Werten gefunden. Die Methylenprotonen H^d und das Methinproton H^e, an dessen C-Atom die sekundäre Hydroxygruppe gebunden ist, ergeben ein Multiplett

zwischen 3,35 ppm und 3,65 ppm. Die Methylenprotonen H^f liegen nun bei 3,97 ppm.



29

Die Protonen der Hydroxygruppen liegen unter dem breiten Multiplett bei 3,35 - 3,65 ppm und konnten durch D_2O-Zugabe ausgetauscht werden.

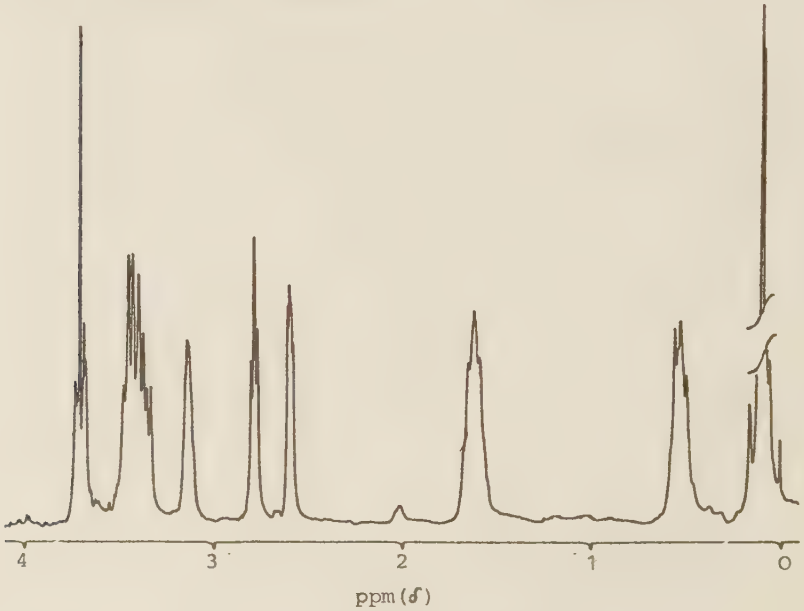


Abb. 12: ^1H - NMR - Spektrum der Verbindung 23

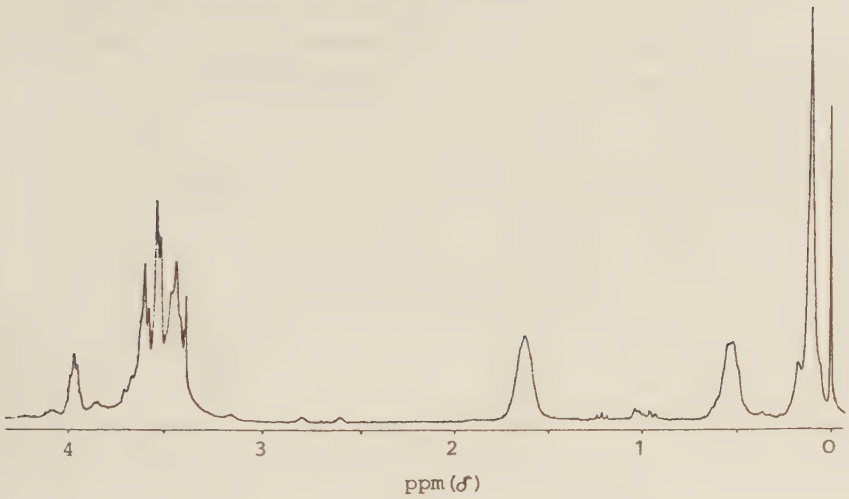


Abb. 13: ^{1}H - NMR - Spektrum der Verbindung 29

3.3.1.2. IR - Spektren

Die IR - Spektren der Polymethylhydrogensiloxane mit n = 10, 40 und 50 zeigen sehr ähnliches Aussehen. Unterhalb 1300 cm^{-1} liegen die sehr intensiven Banden für das Siloxangerüst. Bei 1260 cm^{-1} treten die Deformationsschwingungen der Si-CH_3-Gruppe auf. Eine zweite Bande bei 1250 cm^{-1} für die Si$(CH_3)_3$-Endgruppe, wie sie Wright und Hunter[56] in kurzen offenkettigen Siloxanen fanden und beschrieben, kann auch bei dem Polymethylhydrogensiloxan mit n = 10 nicht gefunden werden. Die Si-O-Si-Schwingung liegt bei 1050 - 1100 cm^{-1}. Bei 895 cm^{-1} und 840 cm^{-1} treten zwei Banden auf, wobei die Bande bei 840 cm^{-1} der Si-CH_3-Valenzschwingung zugeord-

net werden kann. Bei 770 cm^{-1} ist die asymmetrische Si-C-Valenzschwingung stark ausgeprägt. Über 1300 cm^{-1} sind nur drei Banden zu erkennen: Bei 1410 cm^{-1} tritt mit geringer Intensität die Si-C-H-Deformationsschwingung auf. Die Si-H-Valenzschwingung zeigt eine sehr starke Absorption bei 2170 cm^{-1}. Außerdem ist die C-H-Valenzschwingung der Methylgruppen bei 2970 cm^{-1} zu sehen.

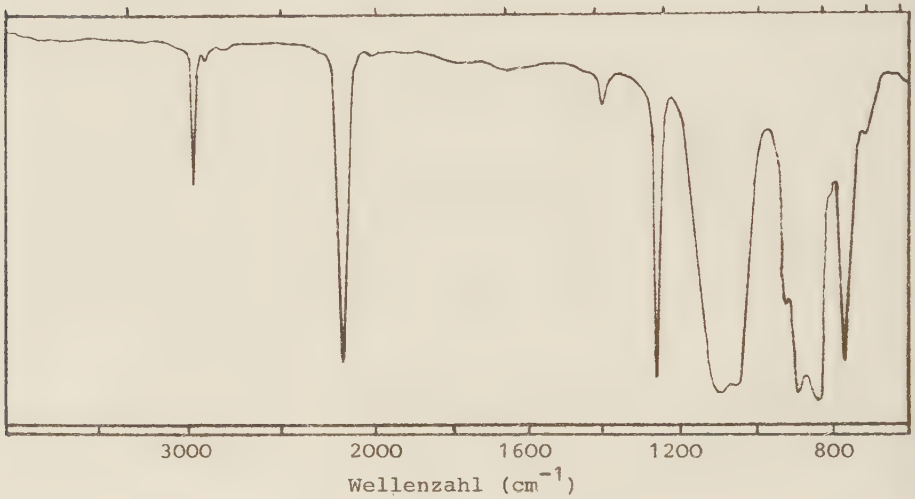


Abb. 14: IR - Spektrum von α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)polymethylhydrogensiloxan (n ca. 50)

Bei den Additionsverbindungen lassen sich bis auf die Si-H-Valenzschwingung bei 2170 cm^{-1} alle anderen Schwingungen der Ausgangskomponenten bei den gleichen Lagen nur mit veränderten Intensitäten wiederfinden. Bei den nicht hydrolysierten Additionsverbindungen werden im Bereich unter 1300 cm^{-1} einige zusätzliche Banden registriert (siehe Tabelle 13 und 14). Oberhalb 1300 cm^{-1}

sind bei 1400 cm^{-1} mehrere Schwingungen, die C-H-Deformationen zugerechnet werden können, zu beobachten, und zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} können die drei Banden als die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung der Methylengruppe und als symmetrische Valenzschwingung der Methylgruppe identifiziert werden. Bei den Hydrolysaten 25 - 30 wird bei 3400 cm^{-1} die breite OH-Valenzschwingungsbande beobachtet. Bei den hydrolysierten Additionsprodukten 25 - 30 zeigen die IR - Spektren bei 2170 cm^{-1} noch die Si-H-Valenzbande, die jedoch nur noch mit geringer Intensität auftritt. Die genauen Werte der Absorptionsbanden für die Verbindungen 19 - 30 sind in den Tabellen 13 und 14 angegeben.

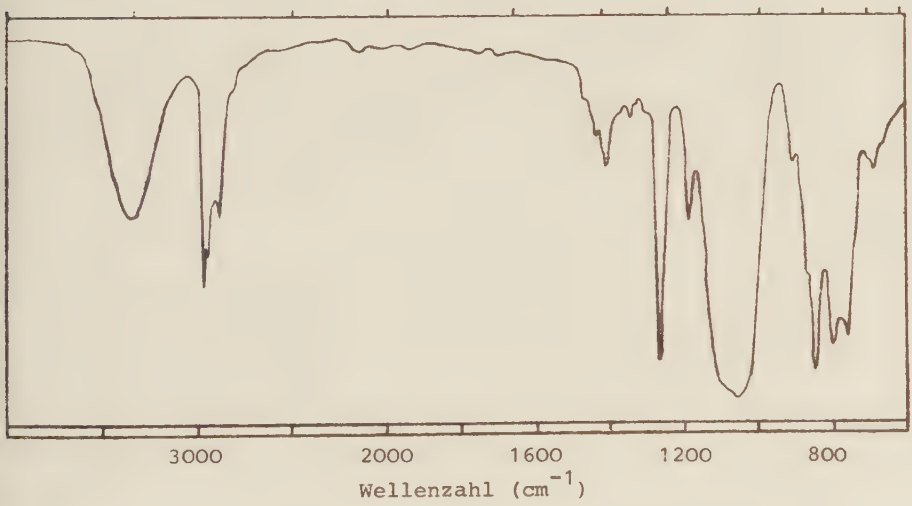


Abb. 15: IR - Spektrum von α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl(3-hydroxypropyl)-siloxan] (26, n ca. 40)

Tabelle 13 Frequenzen (cm^{-1}) und Intensitäten (n/10) charakteristischer IR-Banden der Verbindungen 19, 20 und 22 - 24

19	20	22	23	24	Zuordnung
760(8)	760(9)	770(8)	760(7)	770(8)	ν_{as}(Si-C)
800(8)	800(9)	805(8)	800(7)	800(8)	ν_{as}(Si-CH_3)
840(8)	840(9)	845(8)	840(6)	845(8)	ν(Si-CH_3)
910(9)	910(9)	912(8)	912(7)	912(7)	ν(C-O)
1060(9)	1050(9)	1040(9)	1050(9)	1040(9)	ν(Si-O-Si)
-	-	1100(9)	1090(9)	1100(9)	ν_{as}(C-O-C)
1190(4)	1190(5)	1190(6)	1185(4)	1195(7)	δ(C-H)
1260(9)	1260(9)	1260(9)	1255(8)	1265(9)	δ(Si-CH_3)
1410(3)	1415(4)	1412(3)	1410(3)	1415(5)	δ(Si-C-H)
1440(2)	1440(3)	1440(3)	?	1440(5)	δ(C-H)
-	2180(2)	2160(2)	2140(2)	-	ν(Si-H)
2880(5)	2880(6)	2860(7)	2860(5)	2880(8)	ν_s(-CH_2-)
2940(5)	2940(7)	2940(7)	2940(4)	2940(7)	ν_{as}(-CH_2-)
2980(6)	2980(8)	2960(7)	2980(4)	2980(5)	ν_s(-CH_3)
-	-	3060(2)	3060(2)	3060(3)	ν(O-C-H)

Tabelle 14 Frequenzen (cm^{-1}) und Intensitäten (n/10) charakteristischer IR-Banden der Verbindungen 25, 26 und 28 - 30

25	26	28	29	30	Zuordnung
760(9)	765(8)	765(8)	770(8)	770(8)	ν_{as}(Si-C)
805(9)	805(8)	805(8)	805(8)	805(9)	ν_{as}(Si-CH_3)
845(9)	850(9)	850(9)	845(7)	845(8)	ν(Si-CH_3)
910(8)	912(4)	915(4)	910(7)	910(7)	ν(C-O)
1030(9)	1060(9)	1040(9)	1040(9)	1040(9)	ν(Si-O-Si)
-	-	1100(9)	1100(9)	1100(9)	ν_{as}(C-O-C)
1195(8)	1190(5)	1195(6)	1195(5)	1195(6)	δ(C-H)
1260(9)	1265(9)	1265(9)	1265(9)	1265(9)	δ(Si-CH_3)
1415(7)	1420(4)	1420(5)	1415(4)	1420(5)	δ(Si-C-H)
2160(3)	-	-	2160(2)	-	ν(Si-H)
2870(8)	2890(5)	2880(8)	2880(7)	2880(8)	ν_s(-CH_2-)
2940(8)	2950(6)	2945(8)	2940(7)	2940(7)	ν_{as}(-CH_2-)
2970(9)	2970(7)	2970(8)	2970(6)	2970(8)	ν_s(-CH_3)
3400(4)	3350(5)	3430(8)	3420(6)	3420(8)	ν(-OH)

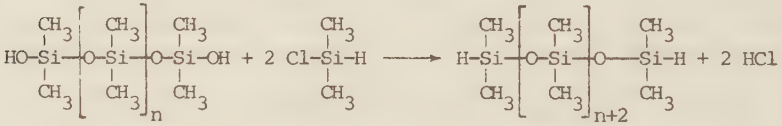
3.4. α,ω-Organofunktionelle Polymethylsiloxane

Organohalogensilane reagieren beim Erhitzen mit Organosilanolen[60] nach

oder es wird aus dem Silanol mit Alkalimetallamiden das Salz des Silanols[61] hergestellt und dieses nach

M: Metall

zum Siloxan umgesetzt. Hier wurden handelsübliche hydroxygruppenendgestoppte Polydimethylsiloxane mit Dimethylchlorsilan zum Si-H-endgestoppten Siloxan umgesetzt.



Zu dem in absolutem Chloroform gelösten α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan wurde in der Siedehitze rasch Dimethylchlorsilan zugetropft und mehrere Stunden unter Rückfluß gehalten. Auf die Zugabe von Pyridin als HCl-Acceptor wurde verzichtet, da nach S. Nitzsche und M. Wick[62] die Umsetzung von Organo-H-silanen mit Organosilanolen bei Anwesenheit von Aminen unter Wasserstoffentwicklung zum Siloxan erfolgt. Um die oben angegebene Reaktion zu sichern, wurde zum 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxandiol, welches nach R. Lucas und W. Martin[63] hergestellt wurde, unter den gleichen Bedingungen Dimethyl-

chlorsilan zugesetzt und nach Aufarbeitung das Octamethyl-1,7-H-tetrasiloxan isoliert. Die erfolgte Umsetzung wurde durch Siedepunkt und Brechungsindex des Reaktionsproduktes und ^1H - NMR - spektroskopisch (270 MHz) anhand des Si-H-Multipletts bei 4,65 ppm und durch IR - Spektren nachgewiesen. Von den umgesetzten OH-endgestoppten Polydimethylsiloxanen [Verteileröl Si 200[+)] mit n ≈ 20 (31) und Silopren E 05[+)] mit n ≈ 250 (34)] wurden zum Nachweis der erfolgten Reaktion IR - Spektren herangezogen. Das konnte gemacht werden, da die Si-H-Valenzschwingung in den IR - Spektren hohe Intensitäten zeigt und daher auch noch bei sehr geringer Konzentration sichtbar ist. Bei beiden nun Si-H-endgestoppten Polydimethylsiloxanen sind in den Spektren bei Frequenzen von 2170 cm^{-1} Valenzschwingungsbanden mit Intensitäten (n/10) von 3,5 und 2,0 sichtbar, wobei die geringere Intensität bei der Verbindung 34 durch die geringere Konzentration von Si-H/g Siloxan zu erwarten war. Bei den durchgeführten Elementaranalysen läßt sich eine Erhöhung der Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte gegenüber den Ausgangsverbindungen feststellen, die für die formal eingefügten $Si(CH_3)_2$-Einheiten, die einen Kohlenstoffgehalt von 41,38 % und einen Wasserstoffgehalt von 10,34 % besitzen, vorausberechnet worden war.

Verteileröl Si 200[+)]		Verbindung 31 (n = 20)
Ber.	C 32,04 % ⟶	32,65 %
Gef.	C 30,18 % ⟶	31,14 %
Ber.	H 8,19 % ⟶	8,33 %
Gef.	H 7,90 % ⟶	8,20 %

Bei der Verbindung 34 (n = 250) ist die Erhöhung des Kohlenstoff- bzw. des Wasserstoffgehalts durch die Einführung der beiden $Si(CH_3)_2$-Einheiten so gering, daß

[+)] siehe Anhang

diese Werte in die Ungenauigkeit der Meßmethode fallen.

Die Brechungsindizes der α,ω-Dihydrogenpoly(dimethylsiloxan)e liegen um 0,0006 bis 0,001 niedriger als in den Ausgangsverbindungen. Alle oben aufgeführten Kriterien deuten auf eine erfolgte Reaktion hin.

Zu den synthetisierten α,ω-Dihydrogenpoly(dimethylsiloxan)en wurde in Gegenwart des Katalysators Hexachlorplatinsäure Allyloxytrimethylsilan addiert. Nach beendeter Reaktion wurde das im zehnfachen Überschuß zugesetzte Allyloxytrimethylsilan im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand über einen Büchner-Trichter abgesaugt, um ihn von ausgefallenen Katalysatorteilchen zu reinigen. Die erhaltenen Produkte 32 und 35 zeigen einen um ca. 0,004 höheren Brechungsindex als die Vorstufen 31 und 34. In den aufgenommenen IR - Spektren ist keine Si-H-Absorption mehr zu erkennen. Im Wellenzahlgebiet 2800 - 3000 cm^{-1} ist erwartungsgemäß eine erhöhte Bandenintensität festzustellen.

Die Trimethylsilylschutzgruppen wurden mit verdünnter Mineralsäure abgespalten und die erhaltenen α,ω-Bis-(3-hydroxypropyl)polydimethylsiloxane 33 und 36 im Ölpumpenvakuum von den Hydrolyseprodukten gereinigt. Die Hydroxyverbindungen besitzen einen um 0,001 höheren n_D^{20}-Wert. In den IR - Spektren kann bei 3400 cm^{-1} nur eine geringfügige Veränderung gegenüber den geschützten Verbindungen festgestellt werden.

Die einzelnen Stufen der Synthese sind in den Abbildungen 16 - 19 anhand der IR - Spektren für die Verbindungen 31 - 33, ausgehend vom Verteileröl Si 200[+)] abgebildet.

[+)] siehe Anhang

Aus den synthetisierten Verbindungen 33 und 36 wurde durch Zugabe von Diisocyanaten und Zinn-2-ethylhexanoat als Katalysator bei 150°C versucht, die Siloxanblöcke enthaltenden Polyurethane herzustellen und durch nachträgliche Zugabe von Peroxiden die Siloxanblöcke über Ethylenbrücken[64] zu vernetzen. Die Synthese des Siloxanurethans ist anhand des angefertigten IR - Spektrums, welches bei 3340 cm^{-1}, 1715 cm^{-1} und 1540 cm^{-1} starke Absorptionsbanden aufweist, die der N-H-Valenzschwingung und den Amidbanden I und II zugeordnet werden können, bestätigt. Es handelt sich dabei um ein sehr zähflüssiges gelblichbraunes Produkt. Die Vernetzung zu einer Folie bei 120°C mit Peroxiden gelang nicht.

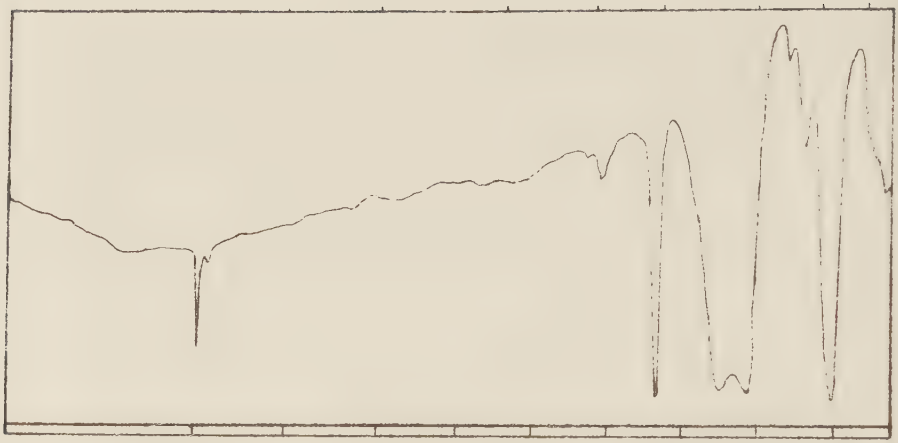


Abb. 16: IR - Spektrum von Verteilöl Si 200[+)]

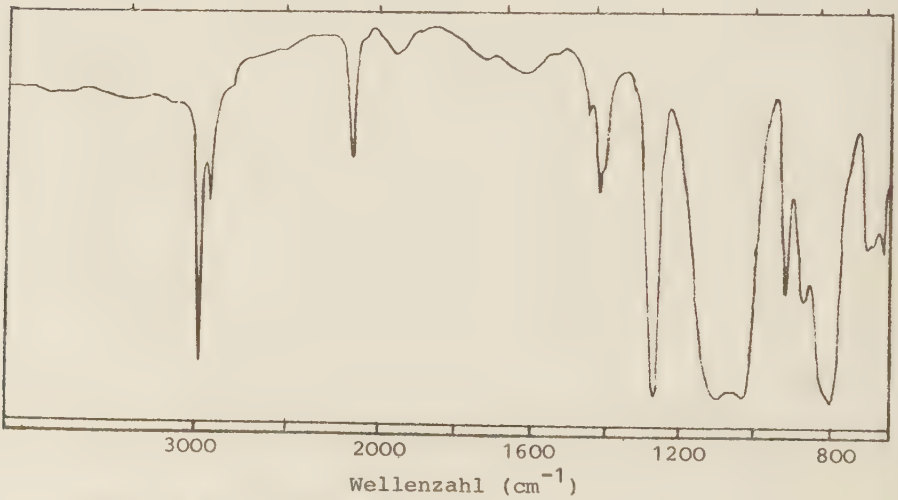


Abb. 17: IR - Spektrum von α,ω-Dihydrogenpoly(dimethylsiloxan) (31)

[+)] siehe Anhang

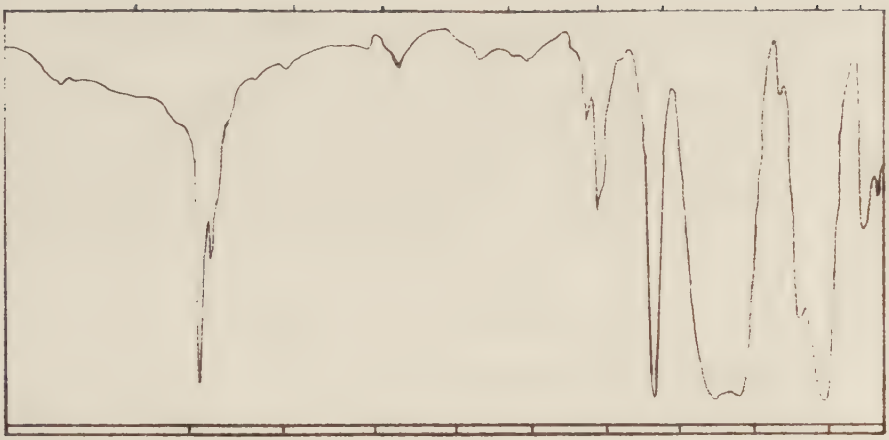


Abb. 18: IR - Spektrum von α,ω-Bis(3-trimethylsilyl-oxypropyl)polydimethylsiloxan (32)

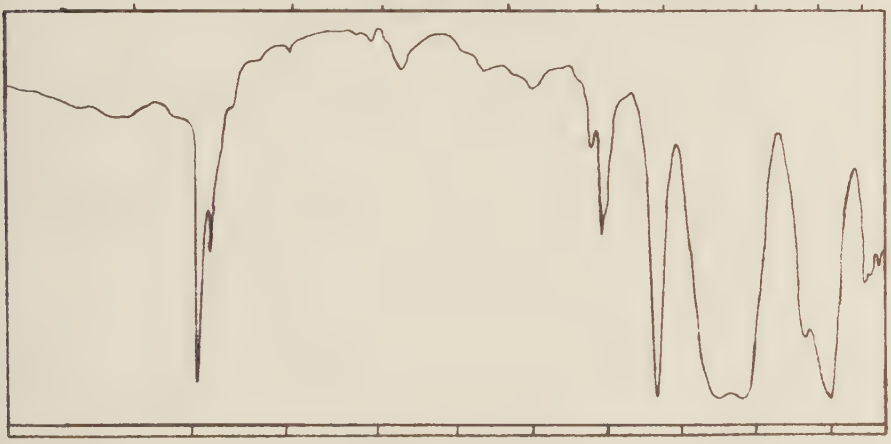


Abb. 19: IR - Spektrum von α,ω-Bis(3-hydroxypropyl)-polydimethylsiloxan (33)

3.5. Äquilibrierungsreaktionen

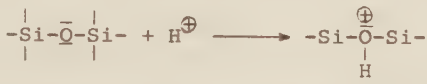
In der siliciumorganischen Chemie spricht man von Polymerisation, wenn niedermolekulare, von Silanolgruppen freie Siloxane[65], wie beispielsweise das in dieser Arbeit verwandte D_4, in höhermolekulare Siloxane überführt werden, wenn also Edukte und Produkte durch das Schema

$$x\ (R_2SiO)_n \longrightarrow (R_2SiO)_{nx}$$

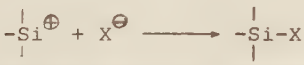
dargestellt werden können.

Als ein Sonderfall der Polymerisation ist die Äquilibrierungsreaktion anzusehen, bei der Gemische von Siloxanen verschiedener Molekülgröße in ein molekulares Gleichgewicht gebracht werden, dessen molekulare Verteilungskurve einer Gauss'schen Kurve entspricht. Die Äquilibrierungsreaktion unterscheidet sich demzufolge von der Polymerisation insoweit, als bei diesen Reaktionsbedingungen nicht nur Molekülvergrößerungen, sondern auch Molekülabbaureaktionen stattfinden. Diese Veränderungen der Molekülgröße werden durch Öffnen und Schließen von Siloxanbindungen erzielt. Das bedeutet, daß das Polymerengleichgewicht mit Hilfe von Katalysatoren durch Umverteilung der Siloxanbindungen, in Bezug auf die Molekülmassenverteilung, jederzeit eingestellt werden kann. In der Polymerchemie werden Silicone deshalb auch als im Prinzip "schlafende Polymere" bezeichnet. Für technische Anwendungen resultiert aus dieser Äquilibrierbarkeit der Vorzug absoluter Reproduzierbarkeit der Eigenschaften sowie die Möglichkeit nachträglicher Korrekturen des Eigenschaftsbildes [66] durch das Einfügen zusätzlicher Strukturelemente. Durch die Spaltung von Siloxanringen und Vereinigung mit Siloxanen, die verschiedene organofunktionelle Gruppen enthalten, können verschiedene Funktionalitäten gemischt werden.

Als Katalysatoren wirken bei diesen Prozessen Protonen- und Lewissäuren. Zu den Protonensäuren, die mit gutem Erfolg eingesetzt werden, gehören Schwefelsäure[67], Salpetersäure[68], Phosphorsäuren[69] und ferner Kationenaustauscher, wie beispielsweise die säureaktivierte Bleicherde[70]. Dabei wird das Proton an das einsame Elektronenpaar des Siloxan-O-Atoms angelagert.

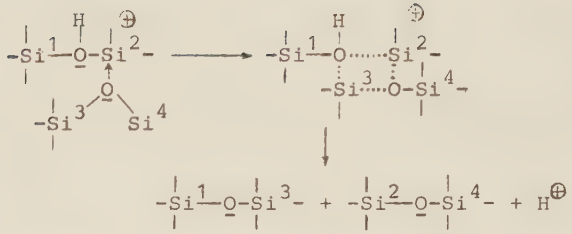


Der Siloxansauerstoff wirkt dabei als Elektronendonator. Als anschließende Folgereaktionen sind der Zerfall des Oxoniumkomplexes unter Bildung einer Si-OH-Bindung und die Reaktion des Säureanions mit dem verbleibenden Siliciumkation denkbar.



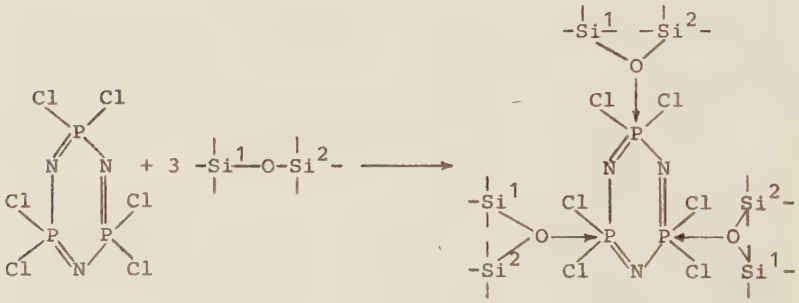
Das nach der höhermolekularen Siloxankette drängende Energiegefälle führt zu Kondensationsreaktionen, welche die Kettenspaltung durch Neuknüpfung der Siloxanbindungen rückgängig machen.

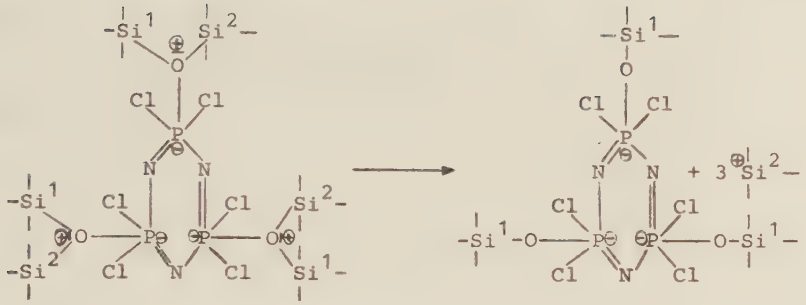
Bei der Annahme einer reinen Polymerisationsreaktion ohne intermediäre Kondensationen kann man, ausgehend von einem Siliciumatom der oben beschriebenen protonierten Zwischenstufe, eine nucleophile Anlagerung eines nicht protonierten Moleküls an das Siloxankation mit anschließender Spaltung und Neuknüpfung der Siloxanbindung formulieren:

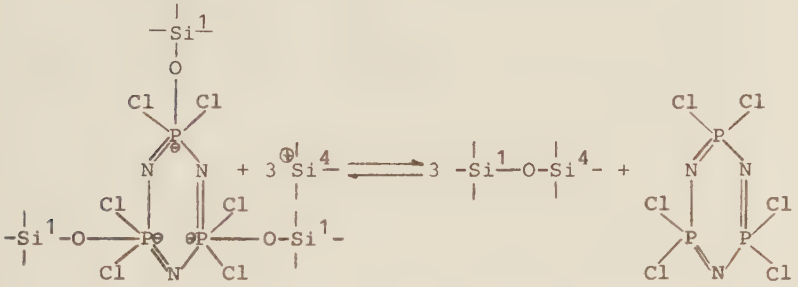


In gleicher Weise wirken Lewissäuren, wobei wiederum das Siloxan-O-Atom zum Elektronendonator wird und sein Elektronenpaar zur Verfügung stellt. Diese Vorstellung wird durch die Untersuchungen von W. Simmler[71], der eine Adduktbildung zwischen Lewissäure und Siloxanbindung nachgewiesen hatte, belegt.

Bei dem in der Folge verwendeten Hexachlorcyclotriphosphatrien als Katalysator kann in Analogie zu W. Simmler von einer Anlagerung dreier Siloxan-O-Atome unter Ausbildung von Phosphorsiloxanbindungen ausgegangen werden.







Da sich, wie oben angegeben, das Hexachlorcyclotriphosphatrien wieder vollständig zurückbildet und damit erneut andere Siloxanbindungen angreift, handelt es sich um einen echten Katalysator,

Es ist bekannt, Kontaktlinsenmaterialien aus hydrophobem Siliconmaterial dadurch hydrophil zu machen, indem hydrophile Monomere auf die Siliconoberfläche aufgepfropft werden[72,73]. Diese Verfahren besitzen jedoch den Nach-

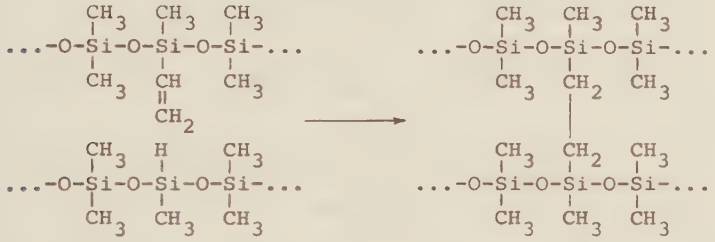
teil, daß die aufgebrachte hydrophile Schicht die Sauerstoffdurchlässigkeit des Materials verringert und das so behandelte Kontaktlinsenmaterial zu erhöhter Ablagerung verschiedenster Stoffe, d.h. zur Eintrübung neigt.

Ein weiteres Verfahren zur Hydrophilierung von Siliconkautschuken ist eine sogenannte oxidative Plasma-Behandlung[74,75], bei der die aus Methylgruppen bestehende hydrophobe Oberfläche in eine Hydroxygruppen enthaltende hydrophile Oberfläche der Kontaktlinse umgewandelt wird. Dabei treten ähnliche Probleme wie bei anderen polaren Materialien auf, wie z.B. Eintrübung durch Ablagerungen von denaturierten Proteinen und anorganischen Salzen, welche Bestandteile des Tränenfilms sind. Bei oberflächenhydrophilisierten Siliconen ist die Frage über das Vorliegen freier Silanolgruppen kontrovers. Die oft nur zeitlich begrenzt erhaltbare Hydrophilie der Oberfläche bei oberflächenbehandelten Siliconkautschuken spricht gegen das Vorliegen von Silanolgruppen[76], da diese recht beständig sind.

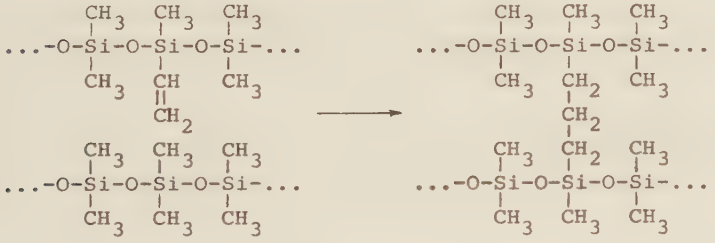
In den nachfolgenden Untersuchungen wurden nun Polydimethylsiloxanfolien mit Organosiloxanverbindungen äquilibriert. In einem Patent von G. Koßmehl, D. Quast und H. Schäfer[17] wird zur Hydrophilierung von Siliconkautschuk in einem ersten Verfahrensschritt in den Siliconkautschuk ein oligomeres Si-H-Gruppen enthaltendes Siloxan mit Hilfe eines Katalysators einäquilibriert. Nach Addition einer hydrophilen Komponente an die Si-H-Bindungen werden so hydrophile Komponenten in die Oberfläche des Siliconkautschuks gebracht, ohne dessen Sauerstoffpermeation zu verringern. Die in dieser Arbeit eingesetzten Äquilibrierungsedukte enthalten im Gegensatz zu den von Quast benutzten Oligohydrogensiloxanen hy-

drophile bzw. latent hydrophile Organoeinheiten. Bei den eingesetzten Folienmaterialien handelt es sich um warm- oder kaltvernetzte Siloxanfolien[77] der Firma Titmus Eurocon. Bei den warmvernetzten Siloxanfolien HTV (PV I/212) handelt es sich um hydrophobe Polydimethylsiloxane, die keine weiteren reaktionsfähigen Gruppen enthalten. Kaltvernetzte Siloxanfolien (RTV 655) besitzen noch reaktionsfähige Si-H-Gruppen in geringem Umfang.

Vernetzung durch Addition bei Kaltkautschuk (RTV)[a]



Vernetzung durch Addition bei Heißkautschuk (HTV)[b]

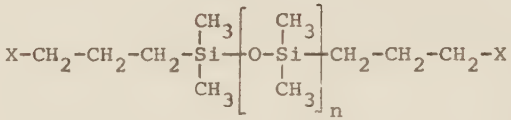


[a] RTV = Raumtemperaturvulkanisation
[b] HTV = Heißtemperaturvulkanisation

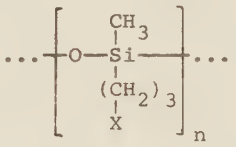
3.5.1. Äquilibrierungen mit den dargestellten Verbindungen

Bei den eingesetzten Äquilibrierungsedukten handelt es sich um oligomere lineare α,ω-Diorganodimethylsiloxane (Darstellung siehe Kap. 3.5.2.) und cyclische Organomethylsiloxane, welche folgende allgemeine Formeln haben:

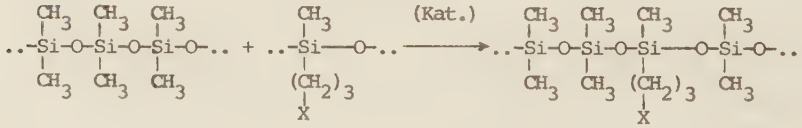
linear



cyclisch

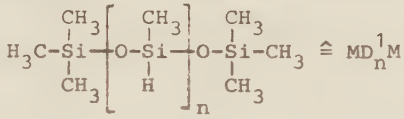


Hierbei bedeutet X eine freie bzw. geschützte hydrophile Gruppe. Bei den cyclischen Komponenten gibt n die Zahl der Ringglieder und bei den linearen Organosiloxanen die Anzahl der Dimethylsiloxaneinheiten an. Mit den angegebenen industriell gefertigten Siliconkautschuktypen verläuft die Äquilibrierungsreaktion an der Oberfläche der Materialien nach folgendem Schema:



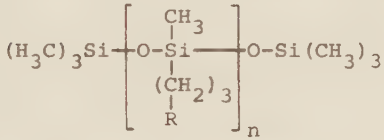
Bei den verwendeten Katalysatoren handelt es sich um die von D. Quast[17] für diese Reaktion als sehr wirksam gefundene Lewissäure Hexachlorcyclotriphosphatrien sowie in einigen Fällen um Schwefelsäure[67].

Als lineare Äquilibrierungsedukte wurden eingesetzt: 1,3-Bis(3-trimethylsilyloxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, dessen hydrolysierte Form 1,3-Bis(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan 1, das analog hergestellte 1,3-Bis(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan 5, die hydrolysierte Form 1,3-Bis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan 6, die Additionsprodukte aus Allyloxytrimethylsilan bzw. Allylglycidylether mit den Polymethylhydrogensiloxanen



$\hat{=}\ MD_n^1M$

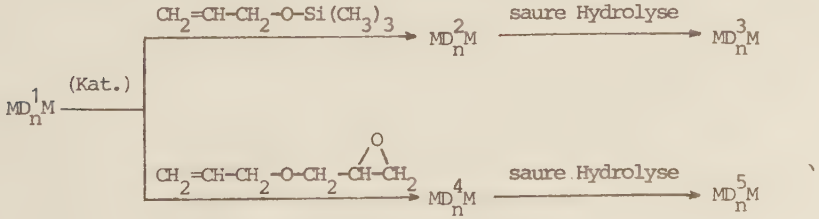
mit n ca. 10, 40 und 50 der allgemeinen Formel



R: $-O-Si(CH_3)_3$; $-O-CH_2-CH(O)-CH_2$

und ihre Hydrolyseprodukte (R = -OH; $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH$).

Im einzelnen handelt es sich dabei um folgende Umsetzungen:



$D_n^2 = \left\{O\text{-}Si(CH_3)\left[CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3\right]\right\}_n$

n ca. 10 19

n ca. 40 20

n ca. 50 21

$D_n^3 = \left[O\text{-}Si(CH_3)(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH)\right]_n$

n ca. 10 25

n ca. 40 26

n ca. 50 27

$D_n^4 = \left[O\text{-}Si(CH_3)(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_2)\right]_n$ (O)

n ca. 10 22

n ca. 40 23

n ca. 50 24

$D_n^5 = \left[O\text{-}Si(CH_3)(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2(OH))\right]_n$

n ca. 10 28

n ca. 40 29

n ca. 50 30

Bei den cyclischen Äquilibrierungsreagenzien handelt es sich um die aus 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan[40] (DH4) dargestellten, in Kap. 3.1.3.1. und Kap. 3.1.3.2. beschriebenen Organocyclosiloxane 7, 8, 9 und 10. In den Verbindungen 7 und 9 liegen dabei noch die geschützten Hydroxygruppen vor.

In Tabelle 15 werden die zur Äquilibrierung eingesetzten Verbindungen und ihre Ausgangskomponenten angegeben, wobei für die einzelnen Verbindungen geeignete Abkürzungen verwendet wurden, die im Anhang erklärt sind.

Tabelle 15 Verwendete Äquilibrierungskomponenten und ihre Ausgangsverbindungen

Hydrogensiloxan[+)]	n[a)]	Additionsverb.[+)]	n_D^{20}[b)]
Si_2H_2	2	$Si_2(OH)_2$	1,4280
Si_2H_2	2	$Si_2(AE)_2$	1,4302
Si_2H_2	2	$Si_2(AE)_2(OH)_4$	1,4662
Si_2H_2	2	$Si_2(AE)_2(OH)_4 + D_4$	--
MD_n^1M	ca. 10	$Si_n(AE)_n$	1,4528
MD_n^1M	ca. 10	$Si_n(AE)_n(OH)_{2n}$	1,4565
MD_n^1M	ca. 10	$Si_n(OH)_n$gesch.	1,4350
MD_n^1M	ca. 40	$Si_n(OH)_n$gesch.	1,4370
MD_n^1M	ca. 50	$Si_n(OH)_n$gesch.	--
DH4	4	$Si_4(OH)_4$	1,4378
DH4	4	$Si_4(AE)_4$	1,4648

a) n gibt die Anzahl der Siloxaneinheiten mit Si-H-Bindungen in den Polymethylhydrogensiloxanen an

b) Brechungsindex der Additionsverbindungen bei 20°C

+) siehe Anhang

Als Lösungsmittel für die Äquilibrierung an Siliconkautschuken eignen sich Ether, die gegenüber den Äquilibrierungsedukten und den Folienmaterialien inert sind. Die Äquilibrierungsedukte wurden in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst und nach Zugabe des Äquilibrierungskatalysators wurden die Folien bei Temperaturen von 80 - 110°C langsam in der Lösung gerührt. Die Reaktionszeiten lagen zwischen einer und 72 Stunden. Die Katalysatorkonzentration betrug 0,4 bis 2,0 Gew.%, bezogen auf die eingesetzte Siloxankomponente. Nach der Äquilibrierung wurden die Folien abgespült und getrocknet. Wurden hydroxygruppengeschützte Organoalkylpolymethylsiloxane eingesetzt, konnte mit 5 %iger Mineralsäure im Anschluß an die Äquilibrierungsreaktion die Schutzgruppe abgespalten bzw. der Oxiranring geöffnet werden. Danach wurde die Siloxanfolie 24 Stunden bei Raumtemperatur gewässert und dann bei 80°C acht Stunden getrocknet.

Durch die Oberflächenmodifizierung der Siloxanfolien erfolgt eine so geringfügige Änderung der chemischen Zusammensetzung der Siloxanfolien, daß diese nicht mehr durch Elementaranalysen erfaßt werden konnte.

3.5.1.1. Auswertung der äquilibrierten Siliconfolien

Seit 1961 ist eine von Harrick[78] und Fahrenfort[79] beschriebene IR-Aufnahmetechnik für stark absorbierende Stoffe bekannt: die "Attenuated Total Reflectance". Bei dieser Reflexionsmethode, welche sich die physikalischen Erscheinungen bei der Lichtreflexion an der Grenzfläche zweier optisch verschieden dichter Medien zunutze macht, wird die Oberfläche der Probe untersucht[80]. Bei einer speziellen Proben-Kristall-Anordnung kommt es zu einer Vielfachreflexion[81,82], wobei die Methode als FMIR-(frustated multiple internal reflection)-IR-Spektroskopie bezeichnet wird.

Von den unbehandelten warm- oder kaltvernetzten Siliconfolien wurden FMIR - IR - Spektren angefertigt. Zum Vergleich mit den Spektren der äquilibrierten Folien wurde hauptsächlich der Wellenzahlbereich 2700 - 3800 cm^{-1} herangezogen. In diesem Bereich ist ein Vergleich der Oberflächenbeschaffenheit der Proben noch gut möglich, da erst im längerwelligen Bereich die Eindringtiefe zunimmt. Hinsichtlich der Bandenlagen können FMIR - IR - Spektren und Transmissionsspektren miteinander verglichen werden.

3.5.1.2. FMIR - IR - Spektren der äquilibrierten Siliconfolien

Bei den unbehandelten RTV- und HTV-Siliconfolien treten im Bereich 3000 - 2700 cm^{-1} nur drei Banden auf, welche Kohlenstoff-Wasserstoff-Schwingungen der Methylgruppen[83] zugeordnet werden müssen. Sowohl bei der RTV- als auch der HTV-Folie treten bei 2960 cm^{-1} die symmetrische Streckschwingung der Methylgruppe und wesentlich schwächer ausgeprägt bei etwa 2800 cm^{-1} die asymmetrische Streckschwingung der Methylgruppe auf. Bei ungefähr 2900 cm^{-1} sind bei beiden Folientypen Bandenlagen mittlerer Intensität zu sehen, die von C-H-Streckschwingungen herrühren. Im Bereich unter 2700 cm^{-1} treten die für Polydimethylsiloxane typischen Banden auf; bei 1410 cm^{-1} die $Si-CH_2$-Deformationsschwingung und bei 1260 cm^{-1} die $Si-CH_3$-Deformationsschwingung. Zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} kommt als sehr intensive Bande die Si-O-Si-Absorption. Im Bereich 780 - 850 cm^{-1} liegen die $Si(CH_3)_2$-Absorptionsbanden, wobei es sich um eine Rockingschwingung[55] handeln dürfte. Bei noch kleineren Wellenzahlen treten Banden auf, welche maximalen Ausschlag haben, was den größeren λ-Werten der eingestrahlten Energie zuzuschreiben ist.

Bei den mit Organosiloxanen behandelten Folien sollten sich im Bereich 3300 cm^{-1} breite OH-Valenzschwingungs-

banden zeigen und eine Verstärkung der C-H-Valenzschwingungsbande bei 2900 cm^{-1} sollte erkennbar sein. Bei den verschiedenen Äquilibrierungskomponenten sind sehr unterschiedliche Ergebnisse aufgetreten, wobei in den angefertigten FMIR - IR - Spektren die Intensitäten der neu auftretenden Banden untereinander verglichen wurden. Bei den langkettigen linearen Siloxankomponenten wurden sowohl bei den Additionsverbindungen aus Trimethylallyloxysilan und dem Hydrogensiloxan, als auch bei Addition von Allylglycidylether an sie, mittlere bis schwache Intensitäten der OH-Valenzbande nach entsprechender Behandlung der Folien festgestellt.

Die besten Äquilibrierungsergebnisse bei Verwendung der langkettigen Polymethylorganosiloxane als Äquilibrierungsedukte wurden mit α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl(3-trimethylsilyloxypropyl)siloxan] (19, n ca. 10) erzielt. Als Lewissäure wurde dabei Hexachlorcyclotriphosphatrien verwendet. Bei den beiden verwendeten Katalysatorkonzentrationen sind die Ergebnisse nach 2 und 4 Stunden Äquilibrierungsdauer am zufriedenstellendsten. Die Intensitäten der Banden liegen zwischen 38 und 41 mm, wobei zur Ermittlung der Intensitäten in den FMIR - IR - Spektren der betreffenden Folie die Tangente an die "baseline" angelegt wurde und dann die Tiefe der Bande ausgemessen wurde.

Wurden die Verbindungen 20 - 24 und 26 - 30 als Äquilibrierungsreagenzien eingesetzt, so wurden in den FMIR - IR - Spektren der entsprechenden Folien kaum Unterschiede gegenüber dem Spektrum der unbehandelten Probe festgestellt. Nur bei der Folie F 92 wurden zufriedenstellende Äquilibrierungsergebnisse beobachtet. Die Intensität der zur Auswertung herangezogenen Bande liegt bei 34 mm.

Bei den Äquilibrierungen mit 1,3-Bis(3-hydroxypropyl)-

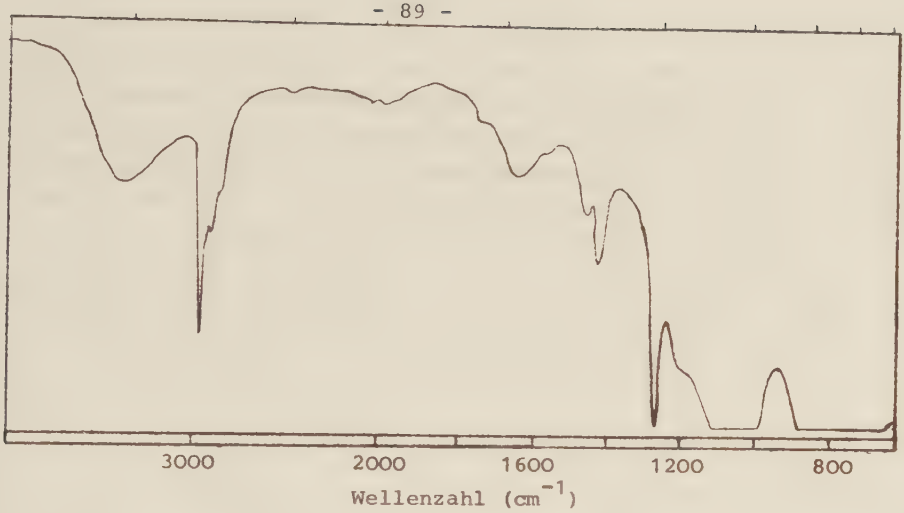


Abb. 20: FMIR - IR - Spektrum der äquilibrierten Siloxanfolie F 68

1,1,3,3-tetramethyldisiloxan und Gemischen aus 1,3-Bis-(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan wurden bei den OH-Valenzbanden Intensitäten zwischen 10 und 30 mm festgestellt. Bei Verwendung von konz. Schwefelsäure als Katalysator lassen sich nur schwache Intensitäten für die OH-Valenzschwingung bei 3300 - 3400 cm^{-1} erkennen. Weiterhin läßt sich an den äquilibrierten Folien ein Grauschleier feststellen. Es wurde deshalb wieder auf Hexachlorcyclotriphosphatrien als Äquilibrierungskatalysator zurückgegriffen. Die höchsten Intensitäten wurden bei langen Äquilibrierungszeiten (24 - 48 Stunden) erreicht, was bei den längerkettigen linearen Polysiloxanen nicht beobachtet wurde.

Wurden die Äquilibrierungen mit den cyclischen Tetrameren durchgeführt, so wurden in allen Fällen relativ starke Intensitäten der OH-Valenzschwingungsbande gefunden; sie liegen zwischen 30 und 60 mm. Die stärksten Intensitäten

lieferten die Folien, welche 4 Stunden lang bei 100°C und einer Katalysatorkonzentration von einem Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Cyclosiloxanmenge, äquilibriert wurden. Diese Ergebnisse lassen sich gut mit den von G. Koßmehl und D. Quast[17] gefundenen Aussagen über die Äquilibrierung vereinbaren.

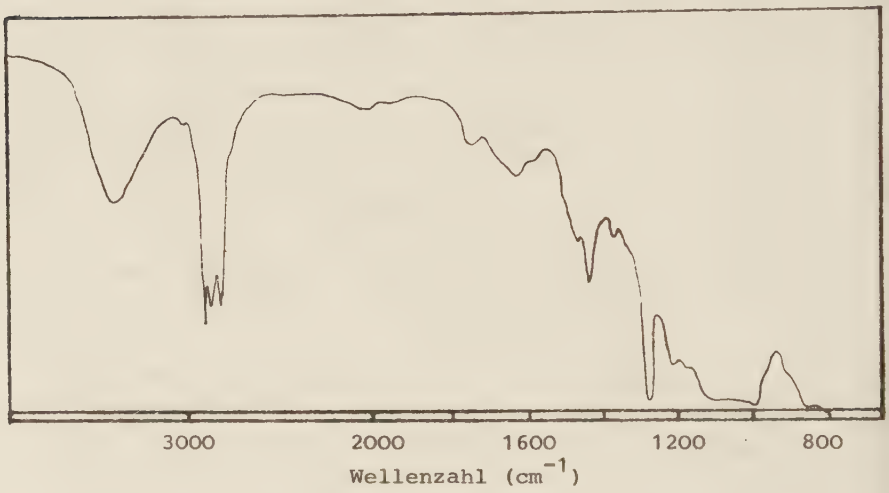


Abb. 21: FMIR - IR - Spektrum der äquilibrierten Siloxanfolie F 65

M. Pflanz[84] untersuchte verschiedene cyclische tetramere Organosiloxane auf ihre Eignung zur Hydrophilierung von Siloxanoberflächen, wobei sich hierbei für 2,4,6,8-Tetrakis(3-hydroxypropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan, welches auch Teil seiner Untersuchungen war, die intensivsten Hydroxyvalenzschwingungsbanden ergaben.

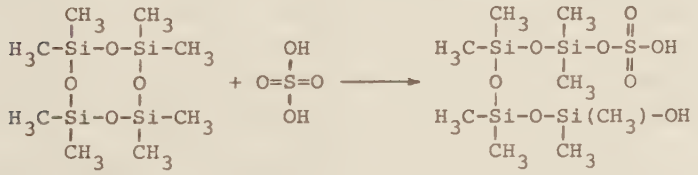
Bei den Spektren der oberflächenbehandelten Folien läßt sich auch im Bereich der C-H-Valenzschwingungsbanden eine Veränderung feststellen. Besonders die Verstärkungen der beiden Banden bei 2880 cm^{-1} und 2930 cm^{-1} sind gut erkenn-

bar, wobei die 2880 cm^{-1}-Schwingung der symmetrischen Si-$\underline{CH_2}$-Valenzschwingung und die 2930 cm^{-1}-Bande der asymmetrischen Normalschwingung des Si-$\underline{CH_2}$-Fragments[19] zugeordnet werden können.

Im Bereich unterhalb 2700 cm^{-1} sind zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} die Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppen deutlich sichtbar; hierbei muß aber schon die größere Eindringtiefe der einfallenden Strahlung berücksichtigt werden.

3.5.2. Äquilibrierungen an 1 mit Octamethylcyclotetrasiloxan

Um den Siloxananteil in Verbindung 1 zu erhöhen, sollte mit Polymethylsiloxan äquilibriert werden. Da sich bei den Äquilibrierungen an Siloxanfolien die cyclischen Tetrameren als die günstigsten Reagenzien herausgestellt hatten, wurde auch hier das cyclische Octamethylcyclotetrasiloxan D_4 zur Äquilibrierung von 1 eingesetzt. Als Katalysatoren für die Äquilibrierung wurden Hexachlorcyclotriphosphatrien $(PNCl_2)_3$ und konzentrierte Schwefelsäure eingesetzt. Dabei werden nach W.J. Patnode und D.F. Wilcock[67] mit Schwefelsäure als Äquilibrierungskatalysator zunächst Schwefelsäureester gebildet.

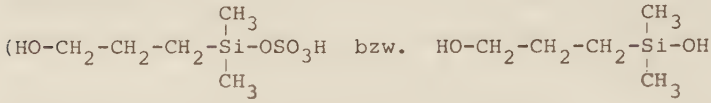


A

Die Kondensation von 2 Molekülen A unter Wasserabspaltung ergibt $HO_3S\text{-}O\text{-}[Si(CH_3)_2O]_8\text{-}SO_3H + H_2O$[67].

B

Die ebenfalls zum Ester bzw. zum Silanol gespaltene Verbindung 1



kann dann unter Austritt eines Moleküls Katalysator mit A bzw. B reagieren, wobei sich nach einigen Stunden ein konstant bleibendes Verhältnis der möglichen Äquilibrierungsprodukte einstellt[85].

Die eingesetzte Schwefelsäure wirkt bei den verwendeten Temperaturen nicht als Katalysator für die Kondensation der in Verbindung 1 enthaltenen Alkoholgruppen[86].

Von $(PNCl_2)_3$ wurden jeweils 0,5, 1,0 und 2,0 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des Siloxans, eingesetzt. Die Temperatur betrug 100°C.

Die Konzentration an Schwefelsäure betrug 2,0, 4,0 und 8,0 Gew.%, bezogen auf den Gesamtansatz. Die Äquilibrierungen mit Schwefelsäure wurden bei Raumtemperatur ausgeführt. Nach beendeter Reaktion wurde von der bei der Reaktion als Katalysator verwendeten Lewissäure und von gebildeten Gelteilchen abfiltriert. Beim $H^{\oplus}$-Katalysator wurde das Reaktionsprodukt mit gesättigter Natriumchloridlösung säurefrei gewaschen. Die gemessenen Brechungsindizes der Äquilibrierungsprodukte liegen in allen Fällen höher als die n_D^{20}-Werte der Reaktionsgemische zu Beginn der Äquilibrierung. Die genauen Werte für die einzelnen Katalysatorkonzentrationen sind Tabelle 16 zu entnehmen.

In den IR - Spektren der Äquilibrierungsprodukte konnte gegenüber den Spektren der Verbindung 1 eine Zunahme der Bande bei 800 - 810 cm^{-1} festgestellt werden, die der asymmetrischen Valenzschwingung der $Si-CH_3$-Gruppe zugeordnet wird. Der Grund für die Erhöhung der Intensität

ist durch die Einführung von $Si(CH_3)_2$-Gruppen in die Molekülkette zu sehen. Die Bande bei 3300 - 3400 cm^{-1} (ν-OH) erfährt eine Abschwächung ihrer Intensität, was durch die prozentuale Abnahme an OH-Gruppen pro entstandenem Siloxanmolekül seine Erklärung findet. Die der $Si-CH_2$-Gruppe zuzuordnende δ-C-H-Absorption bei 1180 cm^{-1} ist bei den äquilibrierten Produkten wegen der Verlängerung der Siloxankette gerade noch sichtbar, was an der Verbreiterung der Si-O-Si-Bande liegt.

Tabelle 16 Brechungsindizes der mit D_4 äquilibrierten Verbindung 1 bei verschiedener Katalysatorzugabe

Katalysator	Konzentration/Gew.%	n_D^{20}: Beginn	Ende
$(PNCl_2)_3$	0,5	1,4093	1,4142
$(PNCl_2)_3$	1,0	1,4103	1,4151
$(PNCl_2)_3$	2,0	1,4093	1,4158
H_2SO_4	2,0	1,4105	1,4142
H_2SO_4	4,0	1,4109	1,4132
H_2SO_4	8,0	1,4115	1,4128

Die Äquilibrierungsprodukte wurden mit Hexamethylendiisocyanat und den Siloxankomponenten RTV A und B in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Es wurde versucht, sie zu polymerisieren. Dabei wurde pro eingesetzte Hydroxygruppe im Siloxananteil eine Isocyanatgruppe zugegeben. Die Anteile an RTV A und B wurden von Null in Schritten von 10 Gew.% bis auf 50 Gew.% gesteigert, bezogen auf eingesetzten Äquilibrierungsanteil plus Diisocyanatmenge. Bei den erhaltenen Polymerisaten handelte es sich in allen Fällen um klebrige

Substanzen, jedoch um keine brauchbaren Folien. Auch der Zusatz von Zinnoctanoat als Katalysator zur Polyurethanbildung brachte keine Verbesserung der Ergebnisse. Die erhaltenen Äquilibrierungsprodukte, die hydrophile alkoholische Gruppen enthalten, wurden auch zur Äquilibrierung von Siliconfolien in der Oberfläche verwendet.

3.6. Bestimmung der Sauerstoffpermeation an äquilibrierten Siliconfolien

Eine wichtige Voraussetzung für die Eignung eines Stoffes als Kontaktlinsenmaterial ist dessen Gaspermeationsfähigkeit. Für das Auge bedeutet dies, daß eine ausreichende Menge Sauerstoff in den Tränenfilm gelangen muß, damit durch diesen die Sauerstoffversorgung der Cornea gewährleistet ist. Die beiden entscheidenden Größen für die Gasdurchlässigkeit in einem Polymer sind die Diffusion des Gases durch das Material und die Löslichkeit des Gases im Material. Die Diffusion eines Gases und seine Löslichkeit im Polymer hängen folgendermaßen miteinander zusammen:

$$P = D \cdot k \ (cm^3 \ O_2 \cdot mm)(cm^2 \cdot s \cdot cmHg)^{-1}$$

P = Permeabilitätskoeffizient
D = Diffusionskonstante
k = Löslichkeitskonstante

Beim Permeabilitätskoeffizienten wird P in

$$(ml \ O_2 \cdot cm^2)(ml \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$$

angegeben. Diese Dimensionsangabe ergibt sich aus der speziellen experimentellen Anordnung bei der Messung des Koeffizienten und beide Ausdrücke lassen sich ineinander umrechnen.

Nach Polse und Mandel[87] beträgt die minimale Sauerstoffkonzentration, welche für den Stoffwechsel unter einer Kontaktlinse unbedingt vorhanden sein muß, 1,5 bis 2,5 %,

was einem mittleren Partialdruck von 15 mm Hg im Tränenfilm entspricht und als "Polse-Mandel-Kriterium" bezeichnet wird.

Fatt und Mitarbeiter[88] legten die für den Stoffwechsel notwendige Sauerstoffkonzentration des Tränenfilms mit 7 % fest und halten sie für das unbedingt erforderliche Minimum. Nach Bestimmungen von Hill[89] beträgt der stündliche Sauerstoffverbrauch der Cornea 5 $\mu l/cm^2$ Oberfläche; daraus berechnet sich ein durchschnittlicher Sauerstoffverbrauch von 150 μl pro 24 Stunden unter einer Kontaktlinse mit einer Oberfläche von 1,25 cm^2.

P. Fenneberg[90] fand für handelsübliche Siliconfolien dieser Fläche einen Durchschnittswert von 1,5 ml pro 24 Stunden, was dem zehnfachen durchschnittlichen Sauerstoffbedarf entspricht. Im Gegensatz zu einem Hydrogel ist bei Siliconkautschuk der Permeabilitätskoeffizient stark von der Dicke des Materials abhängig[91] (siehe Abb. 22). P steigt allgemein mit zunehmender Dicke und erreicht einen Sättigungswert.

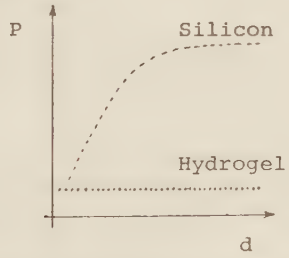


Abb. 22: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Permeabilitätskoeffizienten P von der Dicke des Materials[91]

Um den Einfluß der Foliendicke auszuschalten, werden bei den folgenden Meßergebnissen neben dem "Permeabilitäts-

koeffizienten" P auch der Sauerstoffluß aufgeführt. In englischen Arbeiten wird diese mit "transmissivity" T bezeichnete Größe in P/d angegeben (d ist die Foliendicke in cm).

$$T = P/d \ (\text{ml } O_2)(\text{cm}^2 \cdot \text{mmHg} \cdot \text{s})^{-1}$$

Zur Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit stehen die sogenannten in-vitro- und in-vivo-Messungen zur Verfügung. Bei den in-vivo-Messungen werden zwar die physiologischen Verhältnisse im Auge mit einbezogen, als Materialkonstante sind diese Resultate aber nicht zu verwenden. Bei dem angewendeten Zweikammerverfahren nach Fatt[88] handelt es sich um eine Weiterentwicklung des von Morrison und Edelhauser[92] beschriebenen Verfahrens (siehe Abb. 23).

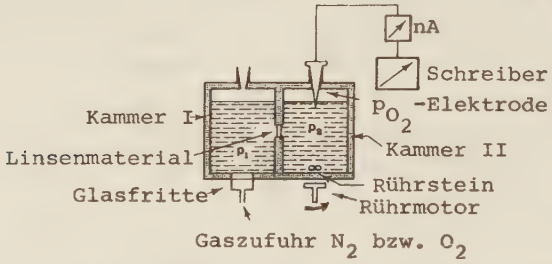


Abb. 23: Schematische Darstellung des Zweikammerverfahrens zur Bestimmung der Sauerstoffpermeation

Zwei Kammern, die durch die zu messende Membran, in unserem Falle die Siliconfolie, voneinander getrennt sind, werden jeweils mit physiologischer Kochsalzlösung gefüllt. Dabei wird die Kammer II mit stickstoffbegaster, die Kammer I mit sauerstoffbegaster physiologischen Kochsalzlösung gefüllt. Der nun durch den Konzentrationsunterschied einsetzende Sauerstofftransport durch die Membran wird in Kammer II mit einer sauerstoffspezifischen Meßelektrode, welche mit einer geeigneten Aufzeichnungsapparatur verbunden ist, gemessen. Bei bekanntem Kammer-

volumen läßt sich aus dem Sauerstoffdruck in Kammer II bei bekannter Fläche und Dicke der trennenden Membran ihre Sauerstoffpermeabilität berechnen. Bei den Messungen wird die Temperatur konstant gehalten und die Flüssigkeit in Kammer II mit einem Magnetrührer ständig gerührt.

Für die Diffusion des Sauerstoffs durch die Folie gibt Huppertz[93] folgende Erklärung: Die hohe Polarität der Siloxanketten begünstigt den Transport des Sauerstoffs durch die Siliconfolie. Die Gasmoleküle werden dabei kurzfristig an aktive Zentren im Siliconkautschuk gebunden und dann entsprechend der Polarisierung entlang den Siliconketten weitertransportiert.

Bei den äquilibrierten Siliconfolien sollte die Sauerstoffdurchlässigkeit gemessen und sodann mit nichtbehandelten Folien verglichen werden, um festzustellen, ob eine Minderung der Permeation einsetzt.

An den äquilibrierten Folien wurden für die Sauerstoffpermeabilität P-Werte zwischen $13 \cdot 10^{-11}$ und $36 \cdot 10^{-11}$ $(ml\ O_2 \cdot cm^2)(ml \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$ gemessen[+]. Bei den Folien, die in den FMIR - IR - Spektren OH-Valenzbandenintensitäten zwischen 30 und 60 mm zeigen, wurden P-Werte gemessen, die zwischen $25 \cdot 10^{-11}$ und $35 \cdot 10^{-11}$ $(ml\ O_2 \cdot cm^2)(ml \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$ liegen. Aufgrund dieser Meßergebnisse läßt sich feststellen, daß die Sauerstoffdurchlässigkeit in den äquilibrierten Folien keine Verschlechterung gegenüber einer unbehandelten Folie ergeben hat. Unter Berücksichtigung der Foliendicke ergeben sich die in Tabelle 17 angegebenen T-Werte. Die Tabelle 17 enthält außerdem die Werte für den Sauerstoffffluß J in $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ unter den normalen atmosphärischen Bedingungen. Die Werte für den sich daraus

---

[+] Für diese Messungen sei Herrn Dr. H. Schäfer von der Firma Titmus Eurocon, Aschaffenburg, gedankt.

ergebenden Sauerstoffffluß J liegen zwischen 5,9 und 6,8 $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$. Der Sauerstoffffluß zur Erhaltung des Metabolismus der Cornea unter einer Kontaktlinse muß mindestens bei 2 bis 3 $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ liegen.

Tabelle 17 Sauerstoffpermeabilität und Sauerstoffffluß von hydrophilierten Siliconfolien

Folie	Foliendicke in mm	Sauerstoffdurchlässigkeit $P \cdot 10^{11}$ a)	$T \cdot 10^{9}$ b)	J c)
F 17	0,255	29,7	11,6	6,5
F 45	0,227	25,9	11,4	6,4
F 46	0,235	24,9	10,6	5,9
F 47	0,268	28,5	10,6	5,9
F 48	0,268	32,7	12,2	6,8
F 49	0,282	32,6	11,6	6,5
F 50	0,253	26,6	10,5	5,9
F 51	0,250	26,9	10,8	6,0

a) P in $(ml\ O_2 \cdot cm^2)(ml \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$

b) T in $(ml\ O_2)(cm^2 \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$

c) J in $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$

Abbildung 24 zeigt die graphische Darstellung der Umwandlung des Permeabilitätskoeffizienten P in die "transmissivity" T für verschiedene Folienstärken nach Fatt und Holly[94,95].

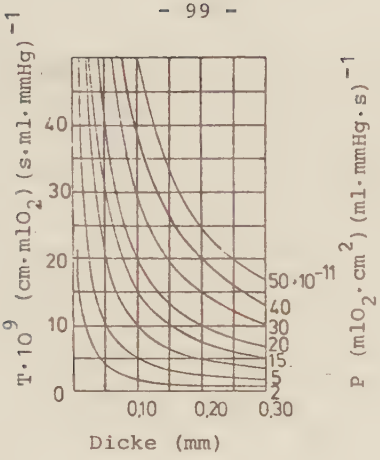


Abb. 24: Graphische Darstellung zum Umrechnen des Sauerstoffpermeabilitätskoeffizienten P in die "transmissivity" T

3.7. Kontaktwinkel der äquilibrierten Siliconfolien

Ein sich ständig erneuernder Tränenfilm und ein ungehinderter Tränenfluß sind für die Funktionsfähigkeit der Cornea unbedingt erforderlich. Aus optischen Gründen ist bei Kontaktlinsen für eine ausreichende Haftung auf dem Auge zu sorgen. Für Kontaktlinsenmaterialien ergibt sich daraus, daß sie eine bestimmte Benetzbarkeit für den Tränenfilm aufweisen müssen, damit es nicht zur Unverträglichkeit kommt. Unbehandelte Siliconkautschuke sind, wie in der Einleitung bereits erwähnt, stark hydrophob. Durch die Äquilibrierungsreaktionen wurde nun eine Oberflächenschicht geschaffen, welche durch chemische Bindungen auf der Siliconfolie haftet und somit die hydrophoben Eigenschaften des Siliconkautschuks herabsetzt. Als Maß für die Benetzungsgüte einer Feststoffoberfläche wird der Kontaktwinkel angegeben. Darunter versteht man den Winkel, den kleine kalibrierte Flüssig-

keitstropfen, welche auf die Oberfläche aufgebracht werden, mit dieser bilden. Der Kontaktwinkel ergibt sich dadurch, daß eine Tangente im Schnittpunkt des Tropfens mit der Feststoffoberfläche angelegt wird und der Winkel dazwischen bestimmt wird. Eine weitere Methode zur Bestimmung des Kontaktwinkels besteht darin, daß dieser aus dem Radius des Tropfens und dessen Höhe berechnet wird[96)]. In der Gleichung nach Young werden die Zusammenhänge zwischen den Grenzflächenspannungen sowie der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ausgedrückt. Für totale Benetzung folgt aus der Young'schen Gleichung, daß die Adhäsionsspannung gleich der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ist. Dieser Wert wird als die kritische Oberflächenspannung bezeichnet. Sind nun bei Flüssigkeiten die Oberflächenspannungen gleich oder kleiner, so spreiten diese auf der Feststoffoberfläche, d.h. es besteht vollständige Benetzung. Bei Flüssigkeiten mit größerer Oberflächenspannung als der kritischen Oberflächenspannung ergeben sich dann Kontaktwinkelwerte, die größer als Null sind.

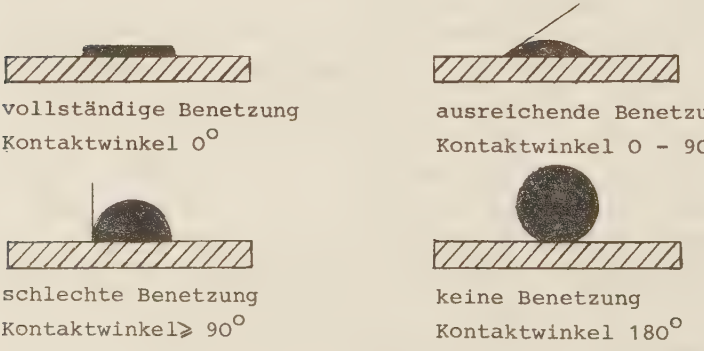


Abb. 25: Ausgewählte Kontaktwinkel für verschiedene Benetzungsgrade

Für die Ermittlung der Benetzungsgüte wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet, wobei das erste als Tropfenmethode (Tropfen wird auf die zu messende Folie aufgebracht) und das zweite als Blasenmethode bezeichnet wird. Von der amerikanischen Vereinigung der Kontaktlinsenhersteller wurde dieses zweite Verfahren aufgrund seiner guten Reproduzierbarkeit zur Standardmethode erklärt. Bei dieser Methode wird nun die zu messende Folie auf die Oberfläche einer physiologischen Kochsalzlösung in einer Meßzelle aufgelegt. Mit einer Spritze wird dann eine ca. 0,01 ml große Luftblase unter die schwimmende Folie gebracht. Die mehr oder minder stark abgeflachte Luftblase bildet nun beim Anlegen einer Tangente im Schnittpunkt mit der Oberfläche einen bestimmten Winkel (Kontaktwinkel, Randwinkel).

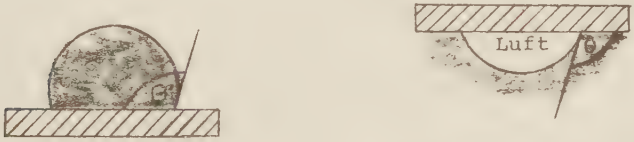


Abb. 26: Kontaktwinkelmessung

Zur Bestimmung der Kontaktwinkel nach der Blasenmethode der äquilibrierten Folien wurden diese 48 Stunden in Kochsalzlösung gelagert. Nach dieser Hydratation wurden die Folien bei 25°C vermessen.

Bei den Folien ergeben sich Kontaktwinkel[+)], die zwischen 21° und 59° liegen. Zwischen diesen Werten liegen sämtliche Kontaktwinkel, wobei mehr als 40 % der Folien Werte zwischen 25° und 35° aufweisen. Die Materialien können somit als hydrophile Materialien angesehen wer-

---

[+)] Für diese Messungen sei Herrn Dr. H. Schäfer von der Firma Titmus Eurocon, Aschaffenburg, gedankt.

den. Zum Vergleich sind die Literaturwerte einiger Materialien in der Tabelle 18 angegeben.

Tabelle 18 Kontaktwinkel und Wassergehalt von Siliconfolien nach der Hydrophilierung

Folie bzw. Fremdstoffe	Wassergehalt in Gew.%	Kontaktwinkel in Grad (Blasenmethode)
F 12	1,0	25
F 13	1,5	26
F 14	0,3	28
F 29	0,5	24
F 30	1,9	27
F 45	1,5	30
F 46	0,9	36
F 47	1,9	33
F 48	1,4	30
F 49	1,2	36
F 50	2,4	32
F 51	1,3	27
F 52	0,2	21
F 53	1,7	28
F 63	0,8	39
F 65	0,1	48
F 66	0,6	43
F 92	0,5	59
PMMA+)	1,5	74[97]
HEMA+)	ca. 40,0	12 - 14
Paraffinwachs	-	100 - 110[98,99]
Siliconkautschuk, unbehandelt	ca. 1,0	85[100]

+) siehe Anhang

3.8. Wassergehalt und Elastizität der äquilibrierten Siliconfolien

Der Wassergehalt von Kontaktlinsenmaterialien ist für die verschiedenen Kontaktlinsenmaterialien von unterschiedlich großer Bedeutung. Bei Hydrogelen kommt ihm eine entscheidende Bedeutung sowohl für die Gasdurchlässigkeit als auch für die Festigkeit zu. Beim Siliconmaterial ist er im Zusammenhang mit der Benetzbarkeit für die Verträglichkeit von Bedeutung. Der Wassergehalt wird als das Verhältnis aus der Differenz von Naßgewicht und Trockengewicht durch Naßgewicht berechnet und in Prozenten angegeben.

$$\text{Wassergehalt} = \frac{\text{Naßgewicht - Trockengewicht}}{\text{Naßgewicht}} \cdot 100$$

Dazu wurden die Siliconfolien im trockenen Zustand gewogen, anschließend in physiologischer Natriumchloridlösung hydratisiert und dann mit dem physikalisch gebundenen Wasser nochmals gewogen. Vor dem Wiegen im nassen Zustand wurden die Siliconfolien auf Filterpapier abgetrocknet. Da Siliconmaterial für Wasser als Quellmittel durch seinen hydrophoben Charakter ein sehr beständiges Material darstellt, sollten sich durch die Oberflächenbehandlung keine großen Veränderungen gegenüber den hydrophoben Siliconkautschuken zeigen. Die äquilibrierten Folien zeigen dann auch eine nur geringfügige Wasseraufnahme, welche in Folie F 50 mit 2,4 Gew.% den größten Wert hat[+)]. Die weiteren Folien zeigen größtenteils Werte, die bei etwa 1 Gew.% Wassergehalt für die äquilibrierten Siliconmaterialien liegen (Tabelle 18).

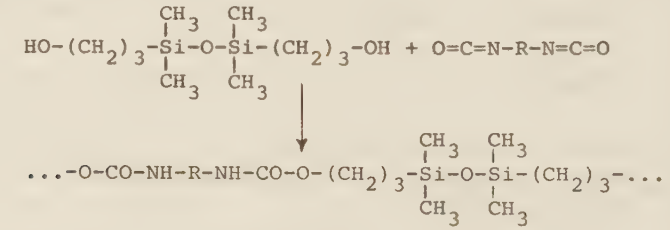
Siliconmaterialien weisen eine gummiartige Elastizität

[+)] Für diese Messungen sei Herrn Dr. H. Schäfer von der Firma Titmus Eurocon, Aschaffenburg, gedankt.

auf und erweichen bei Temperaturerhöhung bis zur Zersetzungstemperatur nicht. Außerdem zeigen Siliconkautschuke nur einen geringen Formänderungsanteil. Die bleibende Verformung nach Druckbelastung ist zwar bei Raumtemperatur von derjenigen organischer Elastomerer nicht sehr verschieden[101], liegt aber bei höheren Temperaturen erheblich günstiger als bei organischen Kautschuktypen, was aber für Kontaktlinsenmaterialien weniger Bedeutung hat. Durch die Äquilibrierung traten bei den Folien keine meßbaren Veränderungen dieser Größen[+] auf. Reißfestigkeit und Reißdehnung, die mit Handversuchen ermittelt wurden[+], brachten sehr gute Ergebnisse. Alle gemessenen Folien wurden mit "sehr stabil" beurteilt.

3.9. Siliconhaltige Urethankomponenten enthaltende Folien

Aus den oligomeren Siloxankomponenten $Si_2(OH)_2$[a] (1), $Si_2(AE)_2(OH)_4$[a] (6) und $Si_4(CH)_4$[a] (8) konnten durch Umsetzung mit äquimolaren Mengen Diisocyanat in Chloroform Polyurethane hergestellt werden. So wurden z.B. aus $Si_2(OH)_2$[a] und dem entsprechenden Diisocyanat Polymere folgender Struktur erhalten:



Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden von diesen zähflüssigen Polymeren IR - Spektren aufgenommen. In

---

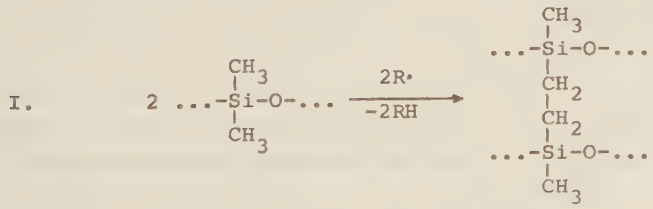
[+] Für diese Messungen sei Herrn Dr. H. Schäfer von der Firma Titmus Eurocon, Aschaffenburg, gedankt.

[a] siehe Anhang

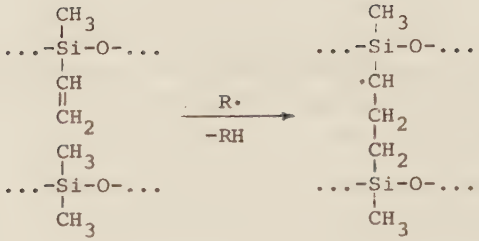
diesen können die Amidbanden I und II bei 1720 cm^{-1} und 1515 cm^{-1} deutlich erkannt werden, die für die Urethanstruktur sprechen.

Die N-H-Valenzschwingungen bei 3340 cm^{-1} sind nicht so deutlich ausgeprägt. Die Intensitäten der Banden für die einzelnen Polyurethane liegen zwischen 3/10 und 4/10.

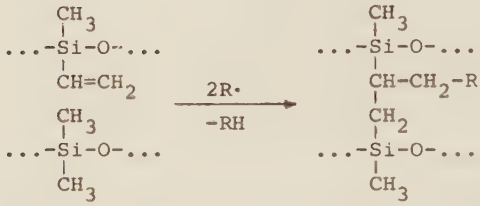
Um aus diesen Polymeren Folien zu erhalten, wurde die Möglichkeit der Quervernetzung von Siloxanen durch organische Peroxide als Initiatoren angewandt. Diese radikalische Vernetzung der Siloxaneinheiten enthaltenden Polyurethanketten läuft unter schonenden Bedingungen ab, d.h. in diesen Fällen bei Temperaturen unterhalb 120°C. Die rein thermische Reaktion läuft erst bei Temperaturen ab, bei denen die Urethaneinheiten unter teilweiser Zersetzung verfärbt werden. Die radikalische Vernetzung kann auf folgenden Wegen ablaufen. Im I. Fall werden die Polyurethanketten über die enthaltenen Siloxaneinheiten vernetzt. Dabei werden zwei an Si-Atome gebundene Methylgruppen zweier Polyurethanketten zu einer Ethylenbrücke umgewandelt. Im II. Fall erfolgt die Vernetzung über die enthaltenen Vinylgruppen, die auf den Wegen IIa und IIb ablaufen kann. Diese Reaktionen lassen sich wie folgt formulieren:



IIa.



IIb.



Bei den Vinylgruppen enthaltenden Siloxanen muß man auf Grund der Verarbeitbarkeit annehmen, daß hierbei nicht Brücken von Vinyl- zu Vinylgruppen, sondern von Vinyl- zu Methylgruppen aufgebaut werden, nach Mechanismen[64], wie sie unter II. beschrieben wurden. Die als Vernetzer dienenden Peroxide, aus denen bei Temperaturzufuhr Radikale entstehen, werden also im Verlauf der Reaktion verbraucht und in das Makromolekül eingebaut. Man bezeichnet diese Peroxide deshalb besser als Initiatoren für die Vernetzung und nicht als Katalysatoren.

Durch Umsetzung von Verbindung 6 und Hexamethylendiisocyanat wurde öliges Siloxangruppen enthaltendes Polyurethan synthetisiert; durch radikalische Vernetzung mit Di-tert-butylperoxid wurde die Folie U 1 erhalten. Bei der Folie U 2 wurde als Diisocyanat Desmodur W[+)] verwendet. Durch Äquilibrierung von 6 mit OH-endgestopptem

---

[+)] siehe Anhang

Polydimethylsiloxan (Verteileröl Si 200+) mit einer katalytischen Menge Hexachlorcyclotriphosphatrien und anschließender Umsetzung des entstandenen Reaktionsgemisches mit Hexamethylendiisocyanat wurde das zähflüssige, einen hohen Siloxananteil enthaltende Polyurethan hergestellt und mit Di-tert-butylperoxid zur Folie U 3 vernetzt. Die Folien U 4 - U 6 wurden aus dem Polyurethan, das aus 6 und Desmodur W+) synthetisiert worden war, hergestellt. Um den Siloxananteil in den Folien zu erhöhen, wurden 10 Gew.% (U 4), 20 Gew.% (U 5) und 30 Gew.% (U 6) 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan zugesetzt. Die Vernetzung wurde mit Di-tert-butylperoxid als Initiator durchgeführt.

Die Verbindung 1 wurde mit 100 Gew.% eines aus cyclischen und linearen Polymethylhydrogensiloxanen bestehenden Gemisches äquilibriert. Das entstandene Siloxangemisch wurde mit Hexamethylendiisocyanat zu einem öligen Polyurethan umgesetzt und anschließend mit Dicumylperoxid als Initiator radikalisch zur Folie U 7 vernetzt. Die Folien U 8 und U 9 wurden analog der Folie U 7 hergestellt. Als Diisocyanatkomponente wurde Desmodur W+) eingesetzt. Die Vernetzungsdauer mit Dicumylperoxid betrug bei Folie U 8 1,5 Stunden; bei der Folie U 9 3 Stunden. Die Folien U 10 - U 13 wurden aus Verbindung 1, 300 Gew.% Polymethylhydrogensiloxan und Desmodur W+) wie die Folie U 7 hergestellt. Die verwendeten Initiatoren, deren Konzentrationen, die Temperatur und die Vernetzungsdauer sind der Tabelle 19 zu entnehmen.

Aus der Verbindung 8 wurde mit Desmodur W+) ein öliges, siloxanhaltiges Polyurethan hergestellt und durch radikalische Vernetzung mit Di-tert-butylperoxid zur Folie U 14 umgesetzt. Die Folien U 15 und U 16 wurden analog der Fo-

---

+) siehe Anhang

lie U 14 hergestellt. Um den Siloxananteil in der Folie zu erhöhen, wurde dem Polyurethan bei der Folie U 15 5 Gew.% 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan und bei der Folie U 16 10 Gew.% 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan zugemischt.

Die aus der Verbindung 8 erhaltenen Folien weisen eine geringere Festigkeit als die vorstehend beschriebenen Folien U 1 - U 13 auf. In der Tabelle 19 sind die eingesetzten Komponenten der Polyurethane und die zugemischten Siloxananteile für die einzelnen Folien aufgeführt.

Bei den Umsetzungen von 1 und 6 mit Desmodur TT[+)] und der anschließenden Vernetzung wurden stark gefärbte spröde Produkte erhalten, die nicht als Folie abgelöst werden konnten. Das Auftreten dieser spröden Produkte ist auf die Verwendung von Desmodur TT[+)] als aromatisches Diisocyanat zurückzuführen.

Bei der Umsetzung von 15 und 16 mit Hexamethylendiisocyanat, Desmodur W[+)] und Desmodur TT[+)] wurden stark gefärbte und von der Glasplatte nicht ablösbare Produkte erhalten.

[+)] siehe Anhang

3.9.1.1. FMIR - IR - Spektren der hergestellten Folien

Die FMIR - IR - Spektren der Folien U 1 - U 16 bestätigen die Struktur. Sie zeigen im Bereich unter 1400 cm^{-1} die für Silicone charakteristischen Schwingungen bei Wellenzahlbereichen, die bei 1250 cm^{-1} ($Si-CH_3$), 1070 cm^{-1} (Si-O-Si) und 800 cm^{-1} ($Si-CH_3$) liegen. Die Intensitäten (n/10) der Absorptionen liegen bei allen drei Frequenzen zwischen 9 und 10. Bei Wellenzahlen oberhalb 1400 cm^{-1} treten die Amidbanden I und II bei 1700 cm^{-1} und 1530 cm^{-1} (Urethane) besonders hervor. Die Intensitäten liegen bei 9. Zwischen 2850 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} sind die Absorptionen für die C-H-Schwingungen im Molekülverband zu beobachten. Um 3350 cm^{-1} liegt die N-H-Valenzschwingungsbande (Urethane). In den Spektren der Folien U 6 und U 8 sind bei 2270 cm^{-1} mit Intensitäten von 4 und 8 noch die Banden von nichtumgesetzten Isocyanatgruppen zu sehen. In den Spektren der Folien U 7 - U 13 sind bei 2160 cm^{-1} die Si-H-Valenzschwingungen mit Intensitäten von 5 - 7 zu sehen, welche aus der zugesetzten Si-H-Bindungen enthaltenden Siloxankomponente (siehe Tabelle 19) stammen.

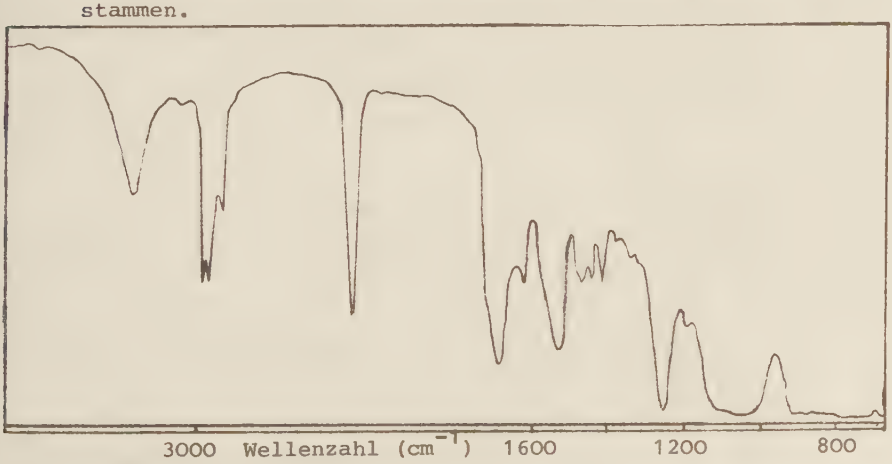


Abb. 27: FMIR - IR - Spektrum der Folie U 7

Tabelle 19 Herstellungsparameter der Siloxangruppen enthaltenden Polyurethanfolien

Folie	Siloxan-verbindung[+)]	zugesetzte Si-Komponente in Gew.%[+)]		Diisocyanat[+)]	Initiator[+)] in Gew.%		$T/^{o}C$	t/min	visuelle Beurteilung
U 1	$Si_2(AE)_2(OH)_4$	----		HMDI	Di-t-BP	2	100	70	elastisch
U 2	-"-	----		Desmodur W	Di-t-BP	5	120	240	gelb, brüchig
U 3	-"-	Vert.-Öl Si 200	100	HMDI	Di-t-BP	5	120	180	klebrig, elastisch
U 4	-"-	Si_2V_2	10	Desmodur W	Di-t-BP	2	120	135	zähelastisch
U 5	-"-	-"-	20	-"-	Di-t-BP	2	120	120	zähelastisch
U 6	-"-	-"-	30	-"-	Di-t-BP	2	120	160	zähelastisch
U 7	$Si_2(OH)_2$	H 29	100	HMDI	Di-CP	1	120	90	hart, brüchig
U 8	-"-	-"-	100	Desmodur W	Di-CP	1	120	90	hart
U 9	-"-	-"-	100	-"-	Di-CP	1	120	180	gelb, spröde
U 10	-"-	-"-	300	-"-	Di-t-BP	1	120	180	spröde
U 11	-"-	-"-	300	-"-	Di-CP	1	120	150	gelb, brüchig
U 12	-"-	-"-	300	-"-	Di-t-BP	10	120	120	hart
U 13	-"-	-"-	300	-"-	Di-CP	10	120	120	hart
U 14	$Si_4(OH)_4$	----		-"-	Di-t-BP	5	110	240	brüchig
U 15	-"-	Si_2V_2	5	-"-	Di-t-BP	2	120	240	gelb, brüchig
U 16	-"-	-"-	10	-"-	Di-t-BP	2	120	240	gelb, brüchig

[+)] siehe Anhang

3.9.1.2. Sauerstoffdurchlässigkeit, Kontaktwinkel und Wassergehalt der siliconhaltigen Urethanfolien[+)]

Die Folienmaterialien U 1 - U 13 haben für Sauerstoff Permeabilitätskoeffizienten P, die zwischen $1{,}0 \cdot 10^{-11}$ und $52{,}0 \cdot 10^{-11}$ $(ml\ O_2 \cdot cm^2)(ml \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$ liegen. Wie schon unter Kap. 3.6. ausgeführt wurde, hängen diese jedoch stark von der Dicke der Folie ab. Bei den hier hergestellten Folien weichen die Dickenwerte beträchtlich voneinander ab, und die "transmissivity" T gibt hier aussagekräftigere Vergleichswerte. Für die Folien liegen die von der Dicke unabhängigen Werte zwischen $0{,}6 \cdot 10^{-9}$ und $8{,}4 \cdot 10^{-9}$ $(ml\ O_2)(cm^2 \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$. Für den Sauerstoffffluß in $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ ergeben sich daraus Werte, die zwischen 0,3 und 4,7 liegen. Da der Mindestsauerstoffffluß durch eine Linse zur Erhaltung des Metabolismus der Cornea bei 2 bis 3 $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ liegt, sind die Folienmaterialien U 1, U 4, U 5, U 6 und U 9 nicht geeignet, da sie Werte aufweisen, die unter 2 $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ liegen. Die Materialien U 3 und U 8 liegen gerade im Bereich der Mindestanforderung für den Sauerstoffffluß. Für die Materialien U 7, U 10, U 11, U 12 und U 13 erreicht der Sauerstofftransport Werte, die oberhalb derer liegen, die für die Stoffwechselvorgänge auf der Cornea notwendig sind.

Die nach der Blasenmethode bestimmten Kontaktwinkel für die Folien liegen zwischen 30 und 77°. Die Folien U 1, U 3, U 4 - U 6, U 8, U 11 und U 12 haben Kontaktwinkel, die zwischen 30 und 47° liegen und können somit als hydrophil betrachtet werden. Die Materialien U 7, U 9, U 10 und U 13 haben Kontaktwinkel, die größer als 50°

[+)] Für diese Messungen sei Herrn Dr. H. Schäfer von der Firma Titmus Eurocon, Aschaffenburg, gedankt.

sind und erscheinen ohne weitere Behandlung als Kontaktlinsenmaterialien wenig geeignet.

Die Wasseraufnahme der Folien U 1 bis U 6 ist als geringfügig einzustufen. Bei den Materialien U 7 bis U 16 ist die Wasseraufnahme so gering, daß sie nicht mehr exakt gemessen werden konnte.

Die Werte für die Sauerstoffdurchlässigkeit, den Kontaktwinkel und den Wassergehalt der Folien U 1 bis U 13 sind in Tabelle 20 angegeben.

Tabelle 20 Sauerstoffdurchlässigkeit, Kontaktwinkel und Wassergehalt der Folienmaterialien U 1 - U 13

Folie	Foliendicke in mm	Sauerstoffdurchlässigkeit $P \cdot 10^{11}$ [a]	$T \cdot 10^{9}$ [b]	J [c]	Kontaktwinkel in Grad	Wassergehalt in Gew.%
U 1	0,17	3,4	2,0	1,1	32	3,7
U 2	-	-	-	-	-	-
U 3	0,17	8,5	5,0	2,8	30	1,7
U 4	0,17	1,0	0,6	0,3	43	2,0
U 5	0,34	3,4	1,0	0,6	33	1,5
U 6	0,23	1,4	0,6	0,3	45	3,3
U 7	0,40	25,2	6,3	3,5	77	-
U 8	0,46	17,9	3,9	2,2	46	-
U 9	0,39	12,9	3,3	1,8	69	-
U 10	0,23	15,0	6,5	3,6	60	-
U 11	0,62	52,0	8,4	4,7	47	-
U 12	0,25	19,8	7,9	4,4	39	-
U 13	0,26	19,5	7,5	4,2	71	-

[a] P in $(ml\ O_2 \cdot cm^2)(ml \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$

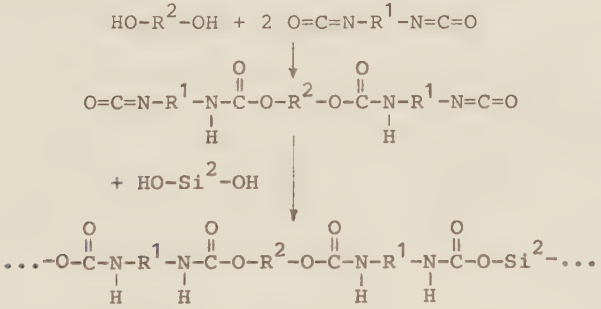
[b] T in $(ml\ O_2)(cm^2 \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$

[c] J in $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$

Die Folien U 2 und U 14 - U 16 konnten wegen ungenügender Reißfestigkeit nicht ausgewertet werden.

3.9.2. Siliconfolien mit Pantothenol

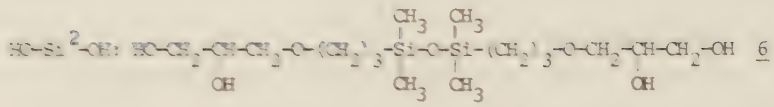
Um den Anteil an polarer Komponente in den Folienmaterialien zu erhöhen, wurde D(+)Pantothenol in die Folien mit eingebaut. Diese Verbindung enthält neben zwei primären noch eine weitere sekundäre Hydroxygruppe neben einer sekundären Säureamidstruktur. In absol. Dioxan wurden Hexamethylendiisocyanat und D(+)Pantothenol im Molverhältnis 2 : 1 umgesetzt und anschließend mit 1 sowie 6 zum Polymer verarbeitet. Nachdem das in Dioxan gelöste Polymer auf 1/8 seines ursprünglichen Volumens eingeengt worden war, wurde die Lösung mit 1 zu einer klaren Folie (U 17) vernetzt. Es wurde kein Peroxid zugegeben.



R^1: $-(CH_2)_6-$;

R^2: $-CH_2-C(CH_3)(H_3C)-CH(OH)-CO-NH-CH_2-CH_2-$

$HO-Si^2-OH$: $HO-CH_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ 1



Auf der Oberseite der Folie hatte sich wegen des Verdunstens des Lösungsmittels eine leichte Orangenhaut gebildet, die auf der Unterseite nicht auftrat. Bei der Vernetzung mit 6 zeigte die erhaltene Folie nach dem Vernetzen starke Entmischungserscheinungen und auf der Oberfläche der löchrigen Folie hatte sich eine schmierige Substanz abgeschieden.

Bei den Versuchen, Desmodur W[+)] anstelle von Hexamethylendiisocyanat in die Folien einzubauen, konnten mit den Verbindungen 1 und 6 keine brauchbaren Ergebnisse erzielt werden. Bei verschieden langen Vernetzungszeiten wurden klare Produkte erhalten, die von noch klebrig bis spröde reichten und von der Glasplatte nicht ablösbar waren.

Im FMIR - IR - Spektrum treten unterhalb 1300 cm^{-1} die typischen Banden für Siliconmaterialien auf. Bei 1530 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} liegen die Amidbanden I und II, die sehr stark ausgeprägt sind. Zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} liegen die CH-Valenzschwingungen der Methyl- und Methylengruppen. Die N-H-Valenzschwingungsbande ist bei 3340 cm^{-1} sichtbar.

Für die Folie U 17 wurden als Sauerstoffpermeabilitätskoeffizient P $29{,}2 \cdot 10^{-11}$ $(ml\ O_2 \cdot cm^2)(ml \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$ gemessen. Der Wert für den Sauerstofffluß T, der von der Dicke unabhängig ist, beträgt $8{,}30 \cdot 10^{-9}$ $(ml\ O_2)(cm^2 \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$; dies sind 4,63 μl O_2 pro Quadratzentimeter und Stunde, was für die Versorgung des Auges mit Sauerstoff oberhalb der benötigten Menge (2 - 3 $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$) liegt.

[+)] siehe Anhang

Der Kontaktwinkel, bestimmt nach der Blasenmethode, liegt mit 59° recht hoch, so daß es sich bei dieser Folie in der vorliegenden Form um kein hydrophiles Material handelt.

Bei der Lagerung in physiologischer Kochsalzlösung wurden 4,6 Gew.% Wasser physikalisch gebunden, was sich in einer linearen Quellung von 1,1 % ausdrückt.

3.9.3. Gemischte urethanhaltige Siliconfolien

An die Verbindung 1 wurden bei diesen Versuchen die Diisocyanate Desmodur W[+)] und Hexamethylendiisocyanat gemeinsam addiert. Die stöchiometrischen Verhältnisse von 1 zu Desmodur W[+)] und Hexamethylendiisocyanat waren:

a) 1 : 0,5 : 0,5
b) 1 : 0,67 : 0,33
c) 1 : 0,33 : 0,67

Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde durch radikalische Vernetzung mit Dicumylperoxid bei den unter a) angegebenen Verhältnissen eine klare klebrige Folie erhalten. Da sich bei wiederholter Zugabe von Dicumylperoxid und nochmaliger Reaktion keine Änderung in der Konsistenz zeigte, wurde die klebrige Folie nach nochmaliger Zugabe von Peroxid mit UV-Licht bestrahlt. Nach 8 Stunden Bestrahlungszeit wurde eine klare gelbliche Folie erhalten, die jedoch wenig reißfest war. Von den unter b) und c) angegebenen Verhältnissen wurden ebenfalls durch Bestrahlung mit UV-Licht und unter Zusatz von Dicumylperoxid brüchige Folien erhalten. Es konnten damit keine FMIR - IR - Spektren angefertigt werden. Insgesamt wurden diese Folien nicht weiter untersucht.

[+)] siehe Anhang

3.10. Siliconfolien mit hydrophilen Siliconverbindungen

Die handelsüblichen Siliconkomponenten RTV A[a)] und B[a)] (von der Wacker AG) wurden mit den Verbindungen 1, 6, 10, 17, 18 und 28 (10 - 50 Gew.%, bezogen auf die Siliconmenge) vermischt und bei 110°C zu den Folien U 18 - U 24 vernetzt. Beim Vermischen der Komponenten traten Trübungen des Materials auf, die auch nach dem Vernetzen bestanden. Auch der Zusatz von wenig Ethylenglykol konnte die Trübung des Silicongemisches nicht beseitigen. Von den Folien wurden FMIR - IR - Spektren, die Sauerstoffpermeabilität P, der Kontaktwinkel nach der Blasenmethode und der Wassergehalt bestimmt[+)].

3.10.1. FMIR - IR - Spektren der Siliconfolien mit hydrophilen Siliconverbindungen

In den FMIR - IR - Spektren der Folien U 18 - U 24 sind bei 1250 cm^{-1} ($Si-CH_3$), 1050 cm^{-1} (Si-O-Si) und 800 cm^{-1} ($Si-CH_3$) die für Dimethylsiloxane typischen Banden stark ausgeprägt; Bandenlagen über 1400 cm^{-1}, die zum überwiegenden Teil durch die zugesetzten hydrophilen Siliconverbindungen verursacht werden, sind in Tabelle 21 aufgeführt. In den Spektren ist außer den Bandenlagen bei ca. 1520 cm^{-1} (Amid II), bei ca. 1700 cm^{-1} (Amid I) und bei 3300 - 3400 cm^{-1} (OH bzw. NH) eine zusätzliche Bande bei 2860 cm^{-1} zu sehen. Diese letztere ist auf die nun zusätzlich vorhandenen Valenzschwingungen der CH_2-Gruppe zurückzuführen, die in der Siliconfolie, die nur aus den RTV-Komponenten A[a)] und B[a)] hergestellt wurde, fehlen. Das Fehlen der Bande in Folie U 18 ist auf die geringe Konzentration an CH_2-Gruppen in dieser Folie zurückzu-

---

[+)] Für diese Messungen sei Herrn Dr. H. Schäfer von der Firma Titmus Eurocon, Aschaffenburg, gedankt.

[a)] siehe Anhang

führen, d.h. sie liegt unter der FMIR - IR - spektroskopisch erfaßbaren Nachweisgrenze.

Tabelle 21 Frequenzen (cm^{-1}) und Intensitäten (n/10) ausgewählter FMIR-IR-Banden der Siliconfolien U 18 - U 24

Folie	δ(Si-C-H)	ν(C-N)+ δ(CNH)	ν(C=O)	$\nu(CH_2)$	ν(OH)	ν(NH)
U 18	1410(3)	-	-		-	-
U 19	1410(3)	-	-	2870(3)	3400(1)	-
U 20	1410(4)	-	-	2870(1)	3400(1)	-
U 21	1410(2)	1530(1)	1710(2)	2860(2)	-	3350(1)
U 22	1410(2)	1520(2)	1700(4)	2860(3)	-	3320(1)
U 23	1410(2)	-	-	2860(2)	3400(2)	-
U 24	1410(3)	-	-	2860(3)	3400(2)	-

3.10.2. Sauerstoffdurchlässigkeit, Kontaktwinkel und Wassergehalt der Siliconfolien U 18 - U 24

Die Sauerstoffpermeabilitätskoeffizienten P haben für die Folien U 18 - U 24 Werte, die zwischen $36{,}9 \cdot 10^{-11}$ und $132{,}6 \cdot 10^{-11}$ $(ml\ O_2 \cdot cm^2)(ml \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$ liegen. Für die von der Foliendicke unabhängige "transmissivity" T liegen die Werte zwischen $11{,}4 \cdot 10^{-9}$ und $20{,}2 \cdot 10^{-9}$ $(ml\ O_2)(cm^2 \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$. Für den Sauerstoffffluß J in $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$ ergeben sich somit Werte, die zwischen 6,4 und 11,3 liegen. Aufgrund dieser Ergebnisse läßt sich sagen, daß die Folien U 18 - U 24 keinen schlechteren Sauerstoffffluß als diejenigen Siliconfolien aufweisen, die nur aus den RTV-Komponenten A[+)] und B[+)] bestehen.

[+)] siehe Anhang

Die nach der Blasenmethode bestimmten Kontaktwinkel der Siliconfolien U 18 - U 24 liegen zwischen 42 und 75°. Die Folien U 20, U 23 und U 24 haben Kontaktwinkel, die kleiner oder gleich 50° sind und weisen somit eine relativ gute Benetzbarkeit für wässrige Lösungen auf. Die Kontaktwinkel der restlichen Siliconfolien liegen über 58° und sind somit nicht als gute hydrophile Materialien einzustufen.

Die Folien U 18 - U 22 weisen eine geringe Wasseraufnahme auf. Bei den Folien U 23 und U 24 beträgt sie 2,2 und 2,8 Gew.%.

Die Werte für die Sauerstoffdurchlässigkeit, den Kontaktwinkel und den Wassergehalt für die Folien U 18 - U 24 sind in Tabelle 22 angegeben.

Tabelle 22 Sauerstoffdurchlässigkeit, Kontaktwinkel und Wassergehalt der Siliconfolien U 18 - U 24

Folie	Sauerstoffdurchlässigkeit			Kontaktwinkel in Grad	Wassergehalt in Gew.%
	$P \cdot 10^{11}$ [a]	$T \cdot 10^{9}$ [b]	J [c]		
U 18	132,6	20,2	11,3	59	1,4
U 19	82,1	16,7	9,3	75	0,6
U 20	68,0	13,8	7,7	47	0,7
U 21	37,0	12,0	6,7	74	0,6
U 22	36,9	12,3	6,9	71	0,3
U 23	75,6	15,1	8,4	42	2,2
U 24	70,3	11,4	6,4	50	2,8

a) P in $(ml\ O_2 \cdot cm^2)(ml \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$

b) T in $(ml\ O_2)(cm^2 \cdot mmHg \cdot s)^{-1}$

c) J in $\mu l \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$

4. Experimenteller Teil

4.1. Allgemeine und apparative Angaben zum analytisch spektroskopischen Teil

Zur Identifizierung der einzelnen Substanzen wurden Elementaranalysen, Brechungsindizes, Infrarotspektren, ^1H - NMR - Spektren und Massenspektren herangezogen. Zur Charakterisierung der Folienoberflächen wurden FMIR - IR - Spektren aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin ausgeführt.

Die Brechungsindizes wurden mit einem Zeiss-Abbé-Refraktometer bei 20°C bestimmt.

Die IR - Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 580 B Spektrometer angefertigt. Die Messungen wurden als Filme und an KBr-Preßlingen vorgenommen. Die FMIR - IR - Spektren wurden mit dem gleichen Spektrometer aufgenommen, wobei die zu untersuchenden Folien auf einem KRS-5-Kristall aufgebracht wurden.

Die ^1H - NMR - Spektren wurden an einem 270 MHz-Spektrometer vom Typ WH 270 der Firma Bruker aufgenommen.

Die Massenspektren wurden auf den Massenspektrometern MAT 711, MAT 112 S oder CH 5 DF der Firma Varian MAT, Bremen, aufgenommen. Die Intensitätsangaben der Massen sind Relativwerte bezogen auf den Basispeak (100 %).

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit, des Wassergehaltes und der Benetzungsgüte der Siliconmaterialien wurden durch das Forschungslabor der Firma Titmus Eurocon Kontaktlinsen GmbH in Aschaffenburg durchgeführt.

Die Sauerstoffpermeabilität wurde mit einem Oxygen Flux Meter von Schema versatae gemessen. Zur Bestimmung des Kontaktwinkels nach der Blasenmethode wurde von der Firma Erma Optical Works, Ltd, (Tokyo, Japan) das Meßgerät Contact Angle Meter G 1 (Goniometer Type) verwendet.

4.2. Darstellung der Katalysatorlösung

Die Addition von Alkenylgruppen enthaltenden Verbindungen an Si-H-Bindungen wird durch Hexachlorplatinsäure katalysiert[102,103]. Die für die durchgeführten Reaktionen benutzte Katalysatorlösung war eine 1,0 Gew.%ige Lösung in über Molekularsieb getrocknetem Diethylenglykoldiethylether. Die so dargestellte Katalysatorlösung wurde in einer braunen Glasflasche, die vor Lichteinwirkung geschützt wurde, aufbewahrt.

4.3. Darstellung der Organosiloxane

Die Synthese der mono- und bifunktionellen Organosiloxane geschah in Anlehnung an die Synthese des 1,3-Bis(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxans (1) bzw. des 3-Hydroxypropyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxans (2) nach der Vorschrift von G. Greber und S. Jäger[35]. Die dazu benötigten Ausgangsverbindungen 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Allyloxytrimethylsilan wurden nach Vorschriften von Lucas und Martin[63] und S. Kohama und S. Fukukawa[104] synthetisiert. Letztere Vorschrift wurde nach eigenen Erfahrungen in der Diplomarbeit und nach Erkenntnissen von M. Pflanz abgeändert[105].

6,7-Epoxy-4-oxaheptyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (3)

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer wurden 175 g (1,3 mol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan vorgelegt und bis zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 2 ml Katalysa-

torlösung wurden unter Rühren 114 g (1,0 mol) Allylglycidylether zugetropft, wobei die Temperatur im Reaktionskolben auf 95°C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde noch 2 h bei 120°C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde einer Vakuumdestillation mit Füllkörperkolonne und Kolonnenkopf unterworfen. Nach Abtrennen des überschüssigen Tetramethyldisiloxans (Sdp. 71°C) wurde die Monoadditionsverbindung 3 bei 73°C und 0,65 hPa als wasserklare Flüssigkeit abdestilliert. Ausbeute: 130,1 g (52,4 %); n_D^{20}: 1,4293.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 10

^1H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 3 u. 4

MS: m/z 233$(M-CH_3)^+$ (6); 175$(M-O-CH_2-CH-CH_2-O)^+$ (21); 133$(M-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-O)^+$ (100); 87$(CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-O)^+$ (15); 73$(O-CH_2-CH-CH_2-O)^+$ (19).

$C_{10}H_{24}O_3Si_2$ (248,5)	Ber.	C 48,33	H 9,74
	Gef.	C 48,00	H 9,52

1-(6,7-Dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (4)

In einem 250-ml-Rundkolben wurden zu 10 g (0,04 mol) 3 100 ml Ether zugegeben und 50 ml 5%ige Salzsäure unter Rühren zugetropft. Es wurde bei Raumtemperatur 4 h gerührt und anschließend die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde noch einmal mit 50 ml ausgeethert und die Etherextrakte mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Ether am Rotavapor abgezogen. Restanteile von Lösungsmittel wurden an der Ölpumpe bei einem Druck von 0,15 hPa bei Raumtemperatur entfernt. Der verbliebene Rückstand, der einen Brechungsindex von 1,4487 bei 20°C hatte, wurde einer Kugelrohrdestillation unterzogen. Dabei destillier-

te bei 0,35 hPa und 140°C 4 als klare Flüssigkeit ab. Ausbeute: 7,1 g (66,6 %); n_D^{20}: 1,4425.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 9

^{1}H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 3 u. 5

MS: m/z ($C_{10}H_{26}O_4Si_2$) (M^+) (6); 191($M-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH)^+$ (20); 175($M-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH)^+$ (21); 133($M-H-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2)^+$ (100); 75($H-Si(CH_3)_2-O)^+$ (32).

$C_{10}H_{26}O_4Si_2$ (266,5)	Ber.	C 45,07	H 9,83
	Gef.	C 44,18	H 9,81

1,3-Bis(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (5)

In einem 500-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer wurden 114 g (1 mol) Allylglycidylether auf 100°C erhitzt. Nach Zugabe von 2 ml Katalysatorlösung (s. Kap. 4.2.) wurden unter Rühren 67 g (0,5 mol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan so zugetropft, daß die Innentemperatur 135°C nicht überschritt. Nach beendeter Zugabe wurde noch solange bei 120°C gerührt, bis kein Rückfluß mehr erkennbar war. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde nun einer Vakuumdestillation mit Füllkörperkolonne und Kolonnenkopf unterworfen. Nach Abtrennen des Vorlaufes wurden bei 85°C und 0,85 hPa 20,7 % der Monoadditionskomponente 4 abdestilliert. Als Hauptfraktion wurde bei 174°C und einem Druck von 1,4 hPa 5 als klare Flüssigkeit abdestilliert. Ausbeute: 104,3 g (57,6 %); n_D^{20}: 1,4514.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 10

^{1}H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 3 u. 4

MS: m/z 319($M-CH-CH_2-O)^+$ (6); 201($M-4CH_3,-(CH_2)_3-O-CH_2-CH-CH_2-O)^+$ (31); 101($CH_2-CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-O)^+$ (46); 87($CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-O)^+$ (41); 85($CH_2-Si-O-Si-CH_3)^+$ (100);

57(CH_2-CH-CH_2-O)$^+$ (8).

$C_{16}H_{34}O_5Si_2$ (362,6)	Ber.	C 53,00	H 9,45
	Gef.	C 53,27	H 9,48

1,3-Bis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-tetramethyl-disiloxan (6)

In 200 ml Chloroform wurden 70,2 g (0,19 mol) 5 gelöst und unter kräftigem Rühren zu 100 ml 5%iger Schwefelsäure zugetropft, die auf 60 - 70°C erwärmt worden war. Das Reaktionsgemisch wurde nach beendeter Zugabe von 5 noch 1 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Überführen in einen Schütteltrichter wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abgezogen und der verbliebene Rückstand 8 h bei 40°C und einem Druck von 0,3 hPa gerührt, um niedrigsiedende Anteile zu entfernen. 6 blieb als klare viskose Flüssigkeit zurück. Ausbeute: 65,1 g (84,2 %); n_D^{20}: 1,4662.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 9

^{1}H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 3 u. 5

MS: m/z ($C_{16}H_{38}O_7Si_2$) (M^+) (2); 265(M-$CH_2CH_2CH_2$-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH)$^+$ (4); 132(M-2(CH_2)$_3$-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH)$^{2+}$ (76); 75(CH_2-CH(OH)-CH_2-OH)$^+$ (50); 44(SiO) (100).

$C_{16}H_{38}O_7Si_2$ (398,7)	Ber.	C 48,21	H 9,61
	Gef.	C 47,57	H 9,37

2,4,6,8-Tetrakis(3-hydroxypropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (8)

In Anlehnung an die Vorschrift von Sauer, Schreiber und Brewer[40] wurden in einem 4-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter 2 kg gekracktes Eis und 1 l Diethylether vorgelegt. 460 g (4 mol) Methyldichlorsilan wurden nun so zugetropft, daß die Temperatur möglichst nahe bei 0°C lag. Nach beendetem Zutropfen von Methyldichlorsilan wurde 30 min bei 0°C weitergerührt. Durch das Einhalten der niedrigeren Reaktionstemperatur und der anschließenden sofortigen Aufarbeitung ohne daß bis auf Raumtemperatur erwärmt wurde, konnte die Ausbeute auf 104,1 g (= 43,3 %) gesteigert werden. Zu 24,0 g (0,1 mol) des so gewonnenen 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxans wurden 2 ml Katalysatorlösung (s. Kap. 4.2.) gegeben und auf 95°C erwärmt. Nun wurden unter Rühren 52,1 g (0,4 mol) Allyloxytrimethylsilan zugetropft, wobei die Innentemperatur auf 106°C anstieg. Nach beendetem Zutropfen wurde die Temperatur der Lösung auf 110°C gesteigert und solange gerührt, bis kein Rückfluß mehr erkennbar war. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 200 ml Ether zugegeben und das gebildete 2,4,6,8-Tetrakis(3-trimethylsilyloxypropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (7) mit 100 ml 0,2 N Salzsäure 12 h lang hydrolysiert. Die organische Phase wurde im Schütteltrichter abgetrennt und die wässrige Phase nochmals mit 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit destilliertem Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotavapor abgetrennt und der verbleibende Rückstand wurde bei 40°C 24 h bei 0,3 hPa gerührt. Um die Restanteile der Fremdstoffe zu entfernen, wurde 1 h bei einer Temperatur von 80 - 90°C und einem Druck von 0,3 hPa ge-

rührt und nach Absaugen über eine G-4 Fritte wurde 8 als klare Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 18,8 g (39,8 %); n_D^{20}: 1,4450.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 9

^1H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 2 u. 3

MS: m/z ($C_{16}H_{40}O_8Si_4$) (M^+) (1); 281(M-CH_3,-CH_2-CH_2-CH_2-OH, -O-Si(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-OH)$^+$ (44); 222(M-CH_3,-2(CH_2)$_3$-OH, -O-Si(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-OH)$^+$ (81); 207(M-2CH_3,-2(CH_2)$_3$-OH, -O-Si(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-OH)$^+$ (100).

$C_{16}H_{40}O_8Si_4$(472,9)	Ber.	C 40,64	H 8,53
	Gef.	C 41,13	H 8,65

2,4,6,8-Tetrakis(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (9)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter, Innenthermometer und Kühler wurden 57,1 g (0,5 mol) Allylglycidylether vorgelegt und auf 110°C erhitzt. Nach der Zugabe von 1 ml Katalysatorlösung (s. Kap. 4.2.) wurden unter starkem Rühren 24,0 g (0,1 mol) 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan sehr rasch zugegeben, wobei die Innentemperatur auf 195°C anstieg. Nach der Zugabe von 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan wurde noch solange weitergerührt, bis die Temperatur des Reaktionsproduktes auf 130°C gesunken war. Nichtumgesetzte Anteile Allylglycidylether und 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan wurden durch Rühren des Reaktionsgemisches bei 60 - 70°C im Ölpumpenvakuum bei 0,1 hPa entfernt. Die leicht gelbliche Rohausbeute von 9 (77,8 %) mit einem Brechungsindex von 1,4633 bei 20°C wurde einer fraktionierten Vakuumdestillation mit Füllkörperkolonne unterworfen. Die Si_4-Additionskomponente 9 destillierte bei 335°C und 1,1 hPa als klare viskose Flüssigkeit über, wobei der

größte Teil polymerisierte. Ausbeute: 2,0 g (2,9 %); n_D^{20}: 1,4668.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 10

^1H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 3 u. 4

MS: m/z 333$(M-C_{14}H_{28}O_7Si_2)^+$ (4); 318$(M-C_{14}H_{28}O_7Si_2,-CH_3)^+$ (4); 202$(C_7H_{14}O_3Si_2)^+$ (21); 101$(CH_2-CH_2-O-CH_2-CH-CH_2-O)^+$ (41); 85$(C_2H_5OSi_2)^+$ (100).

$C_{28}H_{56}O_{12}Si_4$(697,1)	Ber.	C 48,24	H 8,10
	Gef.	C 47,47	H 8,03

2,4,6,8-Tetrakis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (10)

Zu 14 g (0,02 mol) der Epoxidgruppen enthaltenden Siloxankomponente 9 wurden 50 ml 5%ige Salzsäurelösung gegeben und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Es wurde in einen Schütteltrichter überführt und 100 ml Ether zugesetzt, um die Trennung der organischen von der wässrigen Phase zu beschleunigen. Nach der Trennung der beiden Phasen wurde die wässrige Phase noch zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit destilliertem Wasser säurefrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Hauptmenge Lösungsmittel wurde am Rotavapor entfernt und die Restanteile unter Rühren an der Ölpumpe bei 0,3 hPa. Nach Absaugen über eine G-4 Fritte erhielt man die acht Hydroxygruppen enthaltende Siloxanverbindung 10 als viskose klare Flüssigkeit. Ausbeute: 14,8 g (96,2 %); n_D^{20}: 1,4705.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 9

^1H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 3 u. 5

MS: m/z 384$(M-C_{14}H_{32}O_8Si_2)^+$ (6); 369$(M-C_{14}H_{32}O_8Si_2,-CH_3)^+$ (8); 192$(C_7H_{17}O_4Si)^+$ (30); 133$(C_6H_{13}O_3)^+$ (100);

$75(C_3H_7O_2)^+$ (12).

$C_{28}H_{64}O_{16}Si_4$ (769,6)	Ber.	C 43,72	H 8,39
	Gef.	C 43,30	H 8,12

Trimethylsilyloxyethylmethacrylat (11)

In einem mit Rührer, Thermometer, Rückflußkühler mit Trockenrohr und Tropftrichter versehenen 500-ml-Dreihalskolben wurden 65 g (0,5 mol) Hydroxyethylmethacrylat und 0,5 mol abs. Pyridin vorgelegt und auf 60°C erhitzt. Unter starkem Rühren wurden 54,2 g (0,5 mol) Trimethylchlorsilan so zugetropft, daß die Temperatur nicht über 65°C anstieg. Es fiel dabei ein weißer Niederschlag aus. Nach beendetem Zutropfen wurde 2 h bei 65°C nachreagieren gelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag scharf abgesaugt und das Filtrat einer fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Nach Abtrennen des Vorlaufes destillierte 11 bei 87°C und 15 hPa als klare Flüssigkeit über. Ausbeute: 57,6 g (57,0 %); n_D^{20}: 1,4310.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 11

^1H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 6

MS: m/z $187(M-CH_3)^+$ (2); $103(M-CH_2-O-Si(CH_3)_3)^+$ (18); $69(CO-C(CH_3)=CH_2)^+$ (100); $41(CH_3-C=CH_2)^+$ (41).

$C_9H_{18}O_3Si$ (202,3)	Ber.	C 53,43	H 8,90
	Gef.	C 53,43	H 9,03

1,3-Bis-2-[2-(trimethylsilyloxy)ethoxycarbonyl]-propyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (12)

Es wurden 20,2 g (0,1 mol) 11 unter Rühren und Zugabe von 1 ml Katalysatorlösung (s. Kap. 4.2.) bei 100°C an 6,7 g (0,05 mol) 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan addiert. Während des Zutropfens erhöhte sich die In-

nentemperatur auf 105°C und es bildete sich eine viskose gelbe Reaktionsmischung, aus der mit der anschließenden fraktionierten Vakuumdestillation sehr wenig 12 isoliert werden konnte. Auf einem zweiten Weg wurden zu 9,45 g (0,1 mol) vorgelegtem Dimethylchlorsilan 20,2 g (0,1 mol) 11 zugetropft, welches 1 ml Katalysatorlösung (s. Kap. 4.2.) enthielt. Die Temperatur wurde dabei langsam gesteigert. Nachdem 11 vollständig zugetropft war, wurde bei 100°C noch 2 h lang gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu dem geleeartigen Reaktionsprodukt 100 ml Ether und 100 ml dest. Wasser zugesetzt, wobei sich die geleeartige Masse wieder verflüssigte. Es wurde 1 h gerührt und anschließend die organische Phase abgetrennt. Nach dem Neutralwaschen mit dest. Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wurde der Ether am Rotavapor abgezogen und der Rückstand fraktioniert destilliert. Dabei ging 12 bei 115°C und 0,3 hPa als klare Flüssigkeit über. Ausbeute: 3,4 g (12,7 %); n_D^{20}: 1,4263.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 11

^1H - NMR: s. Kap. 3.2.1., S. 45

MS: m/z 465$(M\text{-}Si(CH_3)_3)^+$ (20); 405$(M\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3)^+$ (18); 336$(M\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3,\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CO)^+$ (28); 70$(CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CO)^+$ (100).

$C_{22}H_{50}O_7Si_4$ (539,0)	Ber.	C 49,03	H 9,35
	Gef.	C 48,79	H 9,12

Methylenbis(1,4-cyclohexandiylcarbamidsäureallylester) 13

Die Synthese von 13 wurde zuerst analog der Vorschrift von V.G. Sinyavskii, A.L. Kravchenko, V.T. Burmistrov und L.N. Korsakova[44] durchgeführt.

Die Synthese von 13 gelang auch durch Zutropfen von 26 g (0,1 mol) Methylenbis(1,4-cyclohexandiylisocyanat) unter Rühren zu 11,6 g (0,2 mol) siedendem abs. Allyl-

alkohol. Die Reaktionstemperatur wurde während des Zutropfens der Diisocyanatkomponente auf 110°C gesteigert. Es wurde noch 30 min weitergerührt und das nach dem Abkühlen ausgefallene leicht gelbliche Rohprodukt aus Aceton/Ether umkristallisiert. Es wurden 29,1 g 13 als feines weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute nach dem zweiten Syntheseweg war um 10 % höher, als die des ersten Weges. Ausbeute: 29,1 g (77,0 %); Schmp. 100-101°C.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 11

^{1}H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 7 u. S. 46

MS: m/z ($C_{21}H_{34}N_2O_4$) (M^+) (65); 321($M-CH_2-CH=CH_2$)$^+$ (29); 293($M-CO-O-CH_2-CH=CH_2$)$^+$ (87); 196($M-CO-O-CH_2-CH=CH_2$, $-C_6H_{10}-NH$)$^+$ (80); 41($CH_2-CH=CH_2$)$^+$ (100).

$C_{21}H_{34}N_2O_4$(378,5)	Ber.	C 66,64	N 7,40	H 9,05
	Gef.	C 66,99	N 7,57	H 9,13

Hexamethylendicarbamidsäureallylester (14)

Die Synthese von 14 wurde analog der Vorschrift von V.G. Sinyavskii und Mitarbeitern[44] durchgeführt. 16,8 g (0,1 mol) Hexamethylendiisocyanat wurden mit 11,6 g (0,2 mol) abs. Allylalkohol in abs. Ligroin (80-110°C) umgesetzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Ethanol/Aceton umkristallisiert. Nach dem Umkristallisieren lag 14 als feines weißes Pulver vor. Ausbeute: 19,3 g (68,0 %); Schmp. 71-72°C. (Lit.[44]: Ausbeute: 72,5 %; Schmp. 72,5-73,0°C).

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 11

^{1}H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 7 u. S. 46

MS: m/z 227($M-O-CH_2-CH=CH_2$)$^+$ (2); 199($M-CO-O-CH_2-CH=CH_2$)$^+$ (10); 144($M-2CO-O-CH_2-CH=CH_2$)$^{2+}$ (19); 57($O-CH_2-CH=CH_2$)$^+$ (21); 41($CH_2-CH=CH_2$)$^+$ (100).

$C_{14}H_{24}N_2O_4$(284,4)	Ber.	C 59,13	N 9,85	H 8,51
	Gef.	C 58,76	N 9,95	H 8,37

Hexamethylen-1,6-bis{carbamidsäure-3-[3-(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylester} (15)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr, Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer wurden 2,84 g (10 mmol) Carbamidsäureester 14 in 100 ml abs. Xylol vorgelegt und auf 140°C erhitzt. Nach Zugabe von 1 ml Katalysatorlösung (s. Kap. 4.2.) wurden unter Rühren 5,3 g (20 mmol) Trimethylsilyloxypropyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan[35], welches in 10 ml abs. Xylol gelöst war, zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 4 h gerührt. Nach dem Erkalten wurde die rötlichbraune Reaktionslösung mit 50 ml 5%iger Salzsäure versetzt und 24 h bei Raumtemperatur hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet. Am Rotavapor wurden die Hauptanteile an Hexamethyldisiloxan, Trimethylsilanol und Lösungsmittel abgezogen. Die Restmengen an Nebenprodukten und Xylol wurden an der Ölpumpe bei 0,1 hPa und 50°C entfernt. Ausbeute: 5,6 g (84 %); n_D^{20}: 1,4501.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 12

^1H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 2, 3 u. 8 u. S. 47

$C_{28}H_{62}H_2O_8Si_4$(667,2)	Ber.	C 50,41	N 4,20	H 9,37
	Gef.	C 49,87	N 4,08	H 9,17

Methylenbis{1,4-cyclohexandiylcarbamidsäure-3-[3-(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylester} (16)

Die Präparation von 16 wurde analog 15 aus 3,8 g (10 mmol) 13 und 5,3 g (20 mmol) Trimethylsilyloxypropyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan[35] vorgenommen. Es wurde 16 als bräunliches Produkt isoliert. Ausbeute: 6,6 g (86 %).

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 12

^{1}H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 2, 3 u. 8 u. S. 47

$C_{35}H_{74}N_2O_8Si_4$ (763,3)	Ber.	C 55,07	N 3,67	H 9,77
	Gef.	C 53,46	N 3,29	H 9,62

Hexamethylen-1,6-bis{carbamidsäure-3-[3-(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl] propylester} (17)

In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr, Innenthermometer, Tropftrichter und Rührer wurden 5,7 g (20 mmol) Hexamethylendicarbamidsäureallylester in 100 ml abs. Xylol vorgelegt und auf 140°C erhitzt. Nach Zugabe von 1 ml Katalysatorlösung (s. Kap. 4.2.) wurden unter Rühren 10 g (40 mmol) 1-(6,7-Epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde 2 h bei 140°C gerührt und nach dem Erkalten wurde das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen. Die Restanteile Lösungsmittel und nicht umgesetztes 3 wurden bei 120°C und einem Druck von 0,15 hPa in der Kugelrohrdestillationsapparatur entfernt, wobei 17 als zähes braunes Produkt zurückblieb. Ausbeute: 12,8 g (82 %); n_D^{20}: 1,4702.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 12

^{1}H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 3, 4 u. 8 u. S. 47

$C_{34}H_{42}N_2O_{10}Si_4$ (781,3)	Ber.	C 52,27	N 3,58	H 9,29
	Gef.	C 51,72	N 3,95	H 9,31

Methylenbis{1,4-cyclohexandiylcarbamidsäure-3-[3-(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]-propylester} (18)

Bei der Darstellung von 18 wurde wie bei 17 beschrieben verfahren. Als Carbamidsäureallylesterkomponente wurden 7,6 g (40 mmol) 13 eingesetzt und mit 10 g (40 mmol)

1-(6,7-Epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan umgesetzt. Beim Versuch, das Produkt in der Kugelrohrdestillationsapparatur zu destillieren polymerisierte es bei 250°C und 0,1 hPa zu einer gummiartigen Masse. Bei der Reinigung, wie bei 17 beschrieben, blieb 18 als eine zähflüssige Substanz zurück. Ausbeute: 14,9 g (85 %); n_D^{20}: 1,4852.

IR: s. Kap. 3.2.2., Tab. 12

^1H - NMR: s. Kap. 3.2.1., Tab. 3, 4 u. 8 u. S. 47

$C_{41}H_{82}N_2O_{10}Si_4$(875,5)	Ber.	C 56,25	N 3,20	H 9,44
	Gef.	C 56,20	N 3,35	H 9,59

4.4. Darstellung von Polymethylorganosiloxanen

4.4.1. Addition von Allylverbindungen an Polymethylhydrogensiloxane

Von dem entsprechenden trimethylsilylendgestoppten Polymethylhydrogensiloxan wurden 10 mmol in 200 ml Dioxan vorgelegt und bis zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 2 ml Katalysatorlösung (s. Kap. 4.2.) wurden pro angegebener $OSi(CH_3)H$-Einheit äquivalente Mengen Allyloxytrimethylsilan bzw. Allylglycidylether unter Rühren zugetropft. Nach beendetem Zutropfen wurde noch 6 h unter Rückfluß weitergerührt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung am Rotavapor eingeengt und die Restanteile an Dioxan und an nicht verbrauchter Additionskomponente wurden bei 70°C und einem Druck von 0,1 - 0,05 hPa mit der Ölpumpe entfernt. Zur Entfernung fester Bestandteile wurde dieser Rückstand durch einen Büchnertrichter gesaugt. Hierbei wurden die Additionsprodukte rein erhalten.

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(3-trimethylsilyloxypropyl)siloxan] (19, n ca. 10)

Aus 7,6 g (10 mmol) Polymethylhydrogensiloxan MD^1_nM (n ca. 10; Baysilonöl MH 4[+]) und 13,0 g (0,1 mol) Allyloxytrimethylsilan. Ausbeute: 19,4 g (94,2 %); n_D^{20}: 1,4350.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 13

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{76}H_{198}O_{21}Si_{22}$ (2066,4)	Ber.	C 44,18	H 9,66
	Gef.	C 36,98	H 8,21

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(3-trimethylsilyloxypropyl)siloxan] (20, n ca. 40)

Aus 25,6 g (10 mmol) Polymethylhydrogensiloxan MD^1_nM (n ca. 40; Baysilonöl MH 15[+]) und 52,0 g (0,4 mol) Allyloxytrimethylsilan. Ausbeute: 73,7 g (95 %); n_D^{20}: 1,4370.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 13

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{286}H_{738}O_{81}Si_{82}$ (7778,4)	Ber.	C 44,16	H 9,56
	Gef.	C 40,69	H 8,59

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(3-trimethylsilyloxypropyl)siloxan] (21, n ca. 50)

Aus 31,6 g (10 mmol) Polymethylhydrogensiloxan MD^1_nM (n ca. 50; Baysilonöl MH 20/30[+]) und 65,0 g (0,5 mol) Allyloxytrimethylsilan. Ausbeute: 93,0 g (96,3%); Schmp.> 300°C.

$C_{356}H_{918}O_{101}Si_{102}$ (9682,3)	Ber.	C 44,16	H 9,56
	Gef.	C 25,16	H 6,49

[+] siehe Anhang

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)siloxan] (22, n ca. 10)

Aus 7,6 g (10 mmol) Polymethylhydrogensiloxan MD^1_nM (n ca. 10; Baysilonöl MH 4[+]) und 11,4 g (0,1 mol) Allylglycidylether. Ausbeute: 18,0 g (94,7 %); n_D^{20}: 1,4528.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 13

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{76}H_{158}O_{31}Si_{12}$ (1905,2) Ber. C 47,91 H 8,36
Gef. C 47,41 H 8,29

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)siloxan] (23, n ca. 40)

Aus 25,6 g (10 mmol) Polymethylhydrogensiloxan MD^1_nM (n ca. 40; Baysilonöl MH 15[+]) und 45,6 g (0,4 mol) Allylglycidylether. Ausbeute: 67,1 g (94,2 %); n_D^{20}: 1,4611.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 13

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{286}H_{578}O_{121}Si_{42}$ (7133,4) Ber. C 48,16 H 8,17
Gef. C 45,65 H 8,00

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)siloxan] (24, n ca. 50)

Aus 31,6 g (10 mmol) Polymethylhydrogensiloxan MD^1_nM (n ca. 50; Baysilonöl MH 20/30[+]) und 57,0 g (0,5 mol) Allylglycidylether. Ausbeute: 84,4 g (95,2 %); n_D^{20}: 1,4622.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 13

[+] siehe Anhang

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{356}H_{718}O_{151}Si_{52}$ (8876,2) Ber. C 48,17 H 8,15
Gef. C 44,83 H 7,94

4.4.2. Hydrolyse der Verbindungen 19 - 24

5 mmol der unter 4.4.1. beschriebenen Siloxanverbindungen wurden in 100 ml Chloroform aufgenommen, 200 ml 5%ige Salzsäure zugegeben und bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Nach Zugabe von 200 ml Chloroform wurde noch 30 min gerührt, in einen Schütteltrichter überführt und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotavapor eingeengt. Die Restanteile an Lösungsmittel und Trimethylsilanol bzw. Hexamethyldisiloxan wurden im Vakuum bei 0,1 - 0,05 hPa entfernt, wobei die Temperatur gegen Ende des Abziehens auf 70°C gesteigert wurde.

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(3-hydroxypropyl)siloxan] (25, n ca. 10)

Aus 10,3 g (5 mmol) 19. Ausbeute: 6,6 g (98,5 %);
n_D^{20}: 1,4398.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 14

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{46}H_{118}O_{21}Si_{12}$ (1344,5) Ber. C 41,09 H 8,85
Gef. C 35,78 H 8,28

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(3-hydroxypropyl)siloxan] (26, n ca. 40)

Aus 38,0 g (5 mmol) 20. Ausbeute: 24,0 g (98,0 %);
n_D^{20}: 1,4420.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 14

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{166}H_{418}O_{81}Si_{42}$ (4890,9) Ber. C 40,77 H 8,61
Gef. C 36,96 H 8,63

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(3-hydroxypropyl)siloxan] (27, n ca. 50)

Aus 48,4 g (5 mmol) 21. Es wurde ein Feststoff isoliert. Ausbeute: 28,9 g (95,0 %); Schmp. > 300°C.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 14

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{206}H_{518}O_{101}Si_{52}$ (6072,9) Ber. C 40,74 H 8,60
Gef. C 24,77 H 6,56

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)siloxan] (28, n ca. 10)

Aus 9,5 g (5 mmol) 22. Ausbeute: 9,4 g (90,4 %); n_D^{20}: 1,4678.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 14

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{76}H_{187}O_{41}Si_{12}$ (2085,3) Ber. C 43,77 H 8,60
Gef. C 38,90 H 7,33

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)siloxan] (29, n ca. 40)

Aus 35,6 g (5 mmol) 23. Ausbeute: 38,0 g (96,0 %); n_D^{20}: 1,4755.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 14

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{286}H_{658}O_{161}Si_{42}$ (7854,0) Ber. C 43,74 H 8,44
Gef. C 44,71 H 7,98

α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl-(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)siloxan] (30, n ca. 50)

Aus 44,3 g (5 mmol) 24. Ausbeute: 45,4 g (93,0 %); n_D^{20}: 1,4729.

IR: s. Kap. 3.3.1.2., Tab. 14

^1H - NMR: s. Kap. 3.3.1.1.

$C_{356}H_{818}O_{201}Si_{52}$ (9776,9) Ber. C 43,73 H 8,43
Gef. C 41,12 H 7,70

4.5. Synthese von α,ω-organofunktionellen Polydimethylsiloxanen

4.5.1. Darstellung von α,ω-Bis(3-hydroxypropyl)polydimethylsiloxan (33) (n ca. 22)

α,ω-Dihydrogenpoly(dimethylsiloxan) (31)

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer, Rückflußkühler mit Trockenrohr und Rührer wurden 16,5 g (10 mmol) Verteileröl Si 200[+)] der Firma Bayer Leverkusen in 100 ml abs. Chloroform vorgelegt und bis zum Sieden erhitzt. Unter kräftigem Rühren wurden schnell 1,9 g (20 mmol) Dimethylchlorsilan zugetropft und das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluß 5 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des nicht verbrauchten Dimethylchlorsilans am Rotavapor und an der Ölpumpe bei 90°C und 0,05 - 0,1 hPa blieb 31 als klare Flüssigkeit zurück. Ausbeute: 14,8 g (84,0 %); n_D^{20}: 1,4040.

IR: s. Kap. 3.4., S. 71 u. 74

$C_{48}H_{146}O_{32}Si_{24}$ (1765,8) Ber. C 32,65 H 8,33
Gef. C 31,14 H 8,20

[+)] siehe Anhang

∝,ω-Bis(3-trimethylsilyloxypropyl)polydimethylsiloxan (32)

8,8 g (5 mmol) 31 wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt und auf 100°C erhitzt. Nun wurden 13,0 g (0,1 mol) trimethylsilylgeschützter Allylalkohol, der 1 ml Katalysatorlösung (s. Kap. 4.2.) enthielt, zugetropft. Nachdem noch 60 min bei 100°C gerührt worden war, wurde das im Überschuß zugegebene Allyloxytrimethylsilan im Ölpumpenvakuum bei 0,03 hPa abgezogen. Nach Absaugen durch einen Büchnertrichter wurde 32 als klare Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 9,1 g (90,0 %); n_D^{20}: 1,4083.

IR: s. Kap. 3.4., S. 75

$C_{60}H_{176}O_{25}Si_{26}$ (2028,3)	Ber.	C 35,53	H 8,75
	Gef.	C 34,87	H 8,56

∝,ω-Bis(3-hydroxypropyl)polydimethylsiloxan (33)

5,1 g (2,5 mmol) 32 wurden wie bei 25 beschrieben hydrolysiert. Man erhielt 33 als wasserklare ölige Flüssigkeit. Ausbeute: 3,5 g (75,0 %); n_D^{20}: 1,4087.

IR: s. Kap. 3.4., S. 75

$C_{54}H_{160}O_{25}Si_{24}$ (1884,0)	Ber.	C 34,42	H 8,56
	Gef.	C 32,83	H 8,01

4.5.2. Darstellung von ∝,ω-Bis(3-hydroxypropyl)polydimethylsiloxan (36) (n ca. 250)

Die Synthese von 36 erfolgte über die drei Stufen wie unter Kap. 4.5.1. beschrieben.

∝,ω-Dihydrogenpoly(dimethylsiloxan) (34)

18,7 g (1 mmol) Silopren E 05[+)] und 1,9 g (20 mmol) Dimethylchlorsilan wurden zu 34 umgesetzt. Ausbeute: 16,0 g (85,0 %); n_D^{20}: 1,4052.

[+)] siehe Anhang

α,ω-Bis(3-trimethylsilyloxypropyl)polydimethylsiloxan (35)

9,4 g (0,5 mmol) 34 und 13,0 g (0,1 mol) Allyloxytrimethylsilan wurden zu 35 umgesetzt. Ausbeute: 9,1 g (95,0 %); n_D^{20}: 1,4079.

α,ω-Bis(3-hydroxypropyl)polydimethylsiloxan (36)

4,8 g (0,25 mmol) 35 wurden mit 5%iger Salzsäure zu 36 hydrolysiert. Ausbeute: 4,3 g (90,0 %); n_D^{20}: 1,4082.

Auf die Angabe der Elementaranalysen von 34 - 36 wurde verzichtet, da durch die angefügten Organosiloxaneinheiten die Änderung der Analysenwerte so gering ist, daß dies in die Fehlergrenze der Methode fällt.

Die IR - Spektren der Verbindungen 34 - 36 sind in Kap. 3.4. beschrieben.

4.6. Äquilibrierungsreaktionen

4.6.1. Äquilibrierungen an Siloxanfolien

Heiß- oder kaltvernetzte extrahierte Siliconfolien wurden mit den Verbindungen 1, 6, 8, 9, 10, 19, 20, 21 und 28 äquilibriert. Die Konzentration der verschiedenen Organosiloxankomponenten, die Lösungsmittel, die Reaktionstemperatur und -zeit sind in der nachfolgenden Tabelle 23 angegeben. Dazu wurden die Siliconfolien in einem Erlenmeyerkolben in der entsprechenden Lösung langsam gerührt. Nach Beendigung der Äquilibrierung wurden die Folien aus der Lösung genommen, zuerst mit Ether oder Aceton abgespült und anschließend mit dest. Wasser. Wurden die Folien mit den Verbindungen 1, 6, 8, 10 und 28 behandelt, wurden sie nach dem Spülen 24 h in dest. Wasser langsam gerührt, dann herausgenommen und bei 80°C getrocknet (F 1 - F 54, F 63 - F 66 und F 75 - F 82).

Die mit 9, 19, 20 und 21 behandelten Siloxanfolien wurden nach dem Spülen mit dest. Wasser in 5%iger Salzsäure 24 h langsam gerührt, anschließend wieder mit dest. Wasser abgespült und danach 24 h gewässert und bei 80°C getrocknet (F 55 - F 62, F 67 - F 74 und F 83 - F 98).

Bei den Siloxanfolien F 5 - F 11 wurde als Äquilibrierungskatalysator konz. Schwefelsäure eingesetzt, während alle anderen Siliconfolien mit Hexachlorcyclotriphosphatrien äquilibriert wurden. Beim Zusatz von konz. Schwefelsäure wurden die Äquilibrierungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Organosiloxankomponente wurde 1 eingesetzt.

In Tabelle 23 werden verwendetes Lösungsmittel, Äquilibrierungsdauer, Reaktionstemperatur, eingesetzte Äquilibrierungskomponente, deren Konzentration in Gew.% und der benutzte Katalysator in Gew.%, bezogen auf eingesetzte Siloxanmenge, angegeben.

Tabelle 23 Eingesetzte Äquilibrierungskomponenten und Reaktionsbedingungen bei Äquilibrierungen an Siliconfolien

Folie	Typ	Äquilibrierungskomponente	Gew.%	LM[+)]	Kat.i. Gew.%	t/h	T/°C
F 1	RTV	$Si_2(OH)_2$[+)]	20	B	0,4	24	80
F 2	RTV	-"-	20	B	0,4	48	80
F 3	RTV	-"-	20	B	0,4	70	80
F 4	RTV	-"-	20	B	0,4	96	80
F 5	RTV	-"-	20	D	0,4	0,5	RT
F 6	RTV	-"-	20	D	0,4	1	RT

[+)] siehe Anhang

Folie	Typ	Äquilibrierungs-komponente	Gew.%	LM[+)]	Kat.i. Gew.%	$t/_h$	$T/^oC$
F 7	RTV	$Si_2(OH)_2$[+)]	20	D	0,4	2	RT
F 8	RTV	-"-	20	D	0,4	4	RT
F 9	RTV	-"-	20	D	0,4	6	RT
F 10	RTV	-"-	20	D	0,4	15	RT
F 11	RTV	-"-	20	D	0,4	72	RT
F 12	RTV	-"-	10	B	1,0	12	100
F 13	RTV	-"-	10	B	1,0	24	100
F 14	RTV	-"-	10	B	1,0	48	100
F 15	HTV	$Si_2(AE)_2(OH)_4$[+)]	20	C	0,4	2	100
F 16	HTV	-"-	20	C	0,4	4	100
F 17	HTV	-"-	20	C	0,4	24	100
F 18	HTV	-"-	10	C	0,4	6	110
F 19	HTV	-"-	10	C	0,4	24	110
F 20	HTV	-"-	5	C	0,4	6	110
F 21	HTV	-"-	5	C	0,4	24	110
F 22	HTV	-"-	5	C	0,4	48	110
F 23	HTV	$Si_2(AE)_2(OH)_4/D_4$[+)]	10/10	C	0,4	6	110
F 24	HTV	-"-	10/10	C	0,4	24	110
F 25	HTV	-"-	10/10	C	0,4	48	110
F 26	HTV	-"-	5/5	C	0,4	6	110
F 27	HTV	-"-	5/5	C	0,4	24	110
F 28	HTV	-"-	5/5	C	0,4	48	110
F 29	RTV	$Si_2(AE)_2(OH)_4$[+)]	20	C	0,4	2	100
F 30	RTV	-"-	20	C	0,4	4	100
F 31	RTV	-"-	20	C	0,4	6	100
F 32	RTV	-"-	20	C	0,4	24	100
F 33	RTV	-"-	10	C	0,4	24	110
F 34	RTV	-"-	10	C	0,4	48	110
F 35	RTV	-"-	10	C	0,4	72	110
F 36	RTV	-"-	5	C	0,4	24	110
F 37	RTV	-"-	5	C	0,4	48	110

[+)] siehe Anhang

Folie	Typ	Äquilibrierungs-komponente	Gew.%	LM[+)]	Kat.i. Gew.%	t/h	T/°C
F 38	RTV	$Si_2(AE)_2(OH)_4$ [+)]	5	C	0,4	72	110
F 39	RTV	$Si_2(AE)_2(OH)_4/D_4$ [+)]	10/10	C	0,4	24	110
F 40	RTV	-"-	10/10	C	0,4	48	110
F 41	RTV	-"-	10/10	C	0,4	72	110
F 42	RTV	-"-	5/5	C	0,4	24	110
F 43	RTV	-"-	5/5	C	0,4	48	110
F 44	RTV	-"-	5/5	C	0,4	72	110
F 45	HTV	$Si_4(OH)_4$ [+)]	20	C	0,4	2	100
F 46	HTV	-"-	20	C	0,4	4	100
F 47	HTV	-"-	20	C	0,4	24	100
F 48	HTV	-"-	10	C	0,4	17	110
F 49	HTV	-"-	10	C	0,4	20	110
F 50	HTV	-"-	10	C	0,4	24	110
F 51	HTV	-"-	10	C	0,4	48	110
F 52	RTV	-"-	20	C	0,4	24	110
F 53	RTV	-"-	20	C	0,4	28	110
F 54	RTV	-"-	20	C	0,4	90	110
F 55	HTV	$Si_4(AE)_4$ [+)]	5	D	1,0	1	100
F 56	HTV	-"-	5	D	1,0	2	100
F 57	HTV	-"-	5	D	1,0	4	100
F 58	HTV	-"-	5	D	1,0	24	100
F 59	HTV	-"-	5	D	2,0	1	100
F 60	HTV	-"-	5	D	2,0	2	100
F 61	HTV	-"-	5	D	2,0	4	100
F 62	HTV	-"-	5	D	2,0	24	100
F 63	HTV	$Si_4(AE)_4(OH)_8$ [+)]	5	A	1,0	1	100
F 64	HTV	-"-	5	A	1,0	2	100
F 65	HTV	-"-	5	A	1,0	4	100
F 66	HTV	-"-	5	A	1,0	24	100
F 67	HTV	$Si_n(OH)_n$ gesch. [+)] (n ca. 10)	9	A	2,0	1	100

[+)] siehe Anhang

Folie	Typ	Äquilibrierungs-komponente	Gew.%	LM[+)]	Kat.i. Gew.%	t/h	T/°C
F 68	HTV	$Si_n(OH_n$gesch.[+)] (n ca. 10)	9	A	2,0	2	100
F 69	HTV	-"-	9	A	2,0	4	100
F 70	HTV	-"-	9	A	2,0	24	100
F 71	HTV	-"-	9	A	1,0	1	100
F 72	HTV	-"-	9	A	1,0	2	100
F 73	HTV	-"-	9	A	1,0	4	100
F 74	HTV	-"-	9	A	1,0	24	100
F 75	HTV	$Si_n(AE)_n(OH)_{2n}$[+)] (n ca. 10)	4	D	1,0	1	100
F 76	HTV	-"-	4	D	1,0	2	100
F 77	HTV	-"-	4	D	1,0	4	100
F 78	HTV	-"-	4	D	1,0	24	100
F 79	HTV	-"-	4	D	2,0	1	100
F 80	HTV	-"-	4	D	2,0	2	100
F 81	HTV	-"-	4	D	2,0	4	100
F 82	HTV	-"-	4	D	2,0	24	100
F 83	HTV	$Si_n(OH)_n$gesch.[+)] (n ca. 40)	5	D	1,0	1	100
F 84	HTV	-"-	5	D	1,0	2	100
F 85	HTV	-"-	5	D	1,0	4	100
F 86	HTV	-"-	5	D	1,0	24	100
F 87	HTV	-"-	5	D	2,0	1	100
F 88	HTV	-"-	5	D	2,0	2	100
F 89	HTV	-"-	5	D	2,0	4	100
F 90	HTV	-"-	5	D	2,0	24	100
F 91	HTV	$Si_n(OH)_n$gesch.[+)] (n ca. 50)	6	A	1,0	1	100
F 92	HTV	-"-	6	A	1,0	2	100
F 93	HTV	-"-	6	A	1,0	4	100

[+)] siehe Anhang

Folie	Typ	Äquilibrierungs-komponente	Gew.%	LM[+)]	Kat.i. Gew.%	$t/_h$	$T/^oC$
F 94	HTV	$Si_n(OH)_n$gesch.[+)] (n ca. 50)	6	A	1,0	24	100
F 95	HTV	-"-	6	A	2,0	1	100
F 96	HTV	-"-	6	A	2,0	2	100
F 97	HTV	-"-	6	A	2,0	4	100
F 98	HTV	-"-	6	A	2,0	24	100

4.6.2. Äquilibrierungsreaktionen mit 1,3-Bisorganodisiloxan

4.6.2.1. Hexachlorcyclotriphosphatrien als Katalysator

In einem 100-ml-Kolben mit Kühler, Thermometer und Rührer wurden 5 g (20 mmol) 1 und 5,92 g (20 mmol) Octamethylcyclotetrasiloxan[67)] vorgelegt. Nach Zugabe von 0,5 Gew.% Hexachlorcyclotriphosphatrien, bezogen auf den Gesamtansatz an Siloxanen, wurde auf 100°C erhitzt und 6 h bei dieser Temperatur äquilibriert. Nach dem Erkalten wurde von Gelteilchen abfiltriert und eine klare Flüssigkeit erhalten. Ausbeute: 10,0 g (91,6 %); n_D^{20}: 1,4142.

Die Äquilibrierungen mit 1,0 und 2,0 Gew.% Hexachlorcyclotriphosphatrien wurden wie oben beschrieben durchgeführt. Nach Beendigung der Reaktion wurden bei den Endprodukten die Brechungsindizes bei 20°C mit 1,4151 für 1,0 Gew.% und 1,4158 für 2,0 Gew.% Äquilibrierungskatalysatorzusatz gemessen. Die Ausbeute betrug in beiden Fällen 90 %.

IR: s. Kap. 3.5.2., S. 92

4.6.2.2. Schwefelsäure als Katalysator

25 g (0,1 mol) 1 und 29,6 g (0,1 mol) Octamethylcyclo-

[+)] siehe Anhang

tetrasiloxan wurden mit 1,1 g (2 Gew.%) konz. Schwefelsäure versetzt und bei Raumtemperatur 48 h äquilibriert. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Natriumchloridlösung neutral gewaschen, wobei zur besseren Trennung der beiden Phasen noch 100 ml Ether zugesetzt wurden. Die organische Phase wurde dann abgetrennt, getrocknet und der Ether am Rotavapor abgezogen. Der Brechungsindex lag am Ende mit 1,4142 um 0,0027 höher als der des in die Äquilibrierung eingesetzten Gemisches.

Die Äquilibrierungen mit 4 Gew.% und 8 Gew.% konz. Schwefelsäure wurden unter den gleichen Bedingungen wie die mit 2 Gew.% durchgeführt. Die Brechungsindizes der Äquibrierungsprodukte lagen bei 1,4132 (4 Gew.%) und bei 1,4128 (8 Gew.%) bei 20°C, was auf niedrige Kondensationsgrade hinweist. Die Ausbeute betrug jeweils 90 %.

IR: s. Kap. 3.5.2., S. 92

4.7. Synthese von siliconhaltigen Polyurethanfolien

Umsetzung von 6 mit Hexamethylendiisocyanat und Vernetzung zur Folie U 1

3,96 g (10 mmol) 6 wurden in einem 100-ml-Dreihalskolben in 20 ml abs. Chloroform gelöst und unter Rühren bis zum Rückfluß erhitzt. Nun wurden 1,68 g (10 mmol) Hexamethylendiisocyanat gelöst in 20 ml abs. Chloroform zugetropft. Nach 30 min wurde abgekühlt und danach die Lösung auf 50 ml eingeengt. 5 ml der Polymerlösung wurden mit 2 Gew.% Di-tert-Butylperoxid, bezogen auf enthaltene Menge Siloxan, bei Raumtemperatur durchmischt und auf eine 1 cm starke Glasplatte gegeben. Die Platte wurde bei 100°C 70 min in den Trockenschrank gestellt. Nach dem Abkühlen der Platte ließ sich die Folie U 1 gut von der Glasplatte ablösen.

Umsetzung von 6 mit Desmodur W[+)] und Vernetzung zur Folie U 2

3,96 g (10 mmol) 6 wurden mit 2,62 g (10 mmol) Desmodur W[+)] in abs. Chloroform umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurden 5 Gew.% Di-tert-Butylperoxid, bezogen auf die Einwaage von 6, zugegeben und die Lösung wurde 4 h bei 120°C zur Folie U 2 vernetzt.

Umsetzung von 6 mit Hexamethylendiisocyanat und Vernetzung zur Folie U 3

Zu 2,0 g (5 mmol) von 6 wurden 2,0 g Verteileröl Si 200[+)] (OH-endgestopptes Polydimethylsiloxan) zugegeben und mit 2 Gew.% Hexachlorcyclotriphosphatrien, bezogen auf Organosiloxankomponente und zugesetztes Verteileröl Si 200[+)], bei 100°C 20 h äquilibriert. Anschließend wurden 1,7 g (10 mmol) Hexamethylendiisocyanat in 50 ml abs. Chloroform zugetropft, wobei eine Trübung der Lösung auftrat. Die Trübung konnte durch Absaugen über eine G-4 Fritte nicht entfernt werden. Nachdem das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt worden war, wurden 5 Gew.% Di-tert-Butylperoxid, bezogen auf die Siloxanmenge, zugesetzt und 3 h bei 120°C zur schwach gelblich gefärbten Folie U 3 vernetzt.

Umsetzung von 6 mit Desmodur W[+)] und Vernetzung zur Folie U 4

3,96 g (10 mmol) 6 wurden mit 2,62 g (10 mmol) Desmodur W[+)] in abs. Chloroform 16 h bei 100°C Badtemperatur am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotavapor eingeengt. Der Rückstand wurde mit 10 Gew.% 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan gut vermischt. Nach Zugabe von 2 Gew.% Di-tert-Butylperoxid wurde das Gemisch 135 min bei 120°C zur Folie U 4 vernetzt.

[+)] siehe Anhang

Umsetzung von 6 mit Desmodur W[+)] und Vernetzung zur Folie U 5

3,96 g (10 mmol) 6 wurden mit 2,62 g (10 mmol) Desmodur W[+)] und 20 Gew.% 1,3-Divinyltetramethylsiloxan 2 h bei 120°C zur Folie U 5 vernetzt.

Umsetzung von 6 mit Desmodur W[+)] und Vernetzung zur Folie U 6

3,96 g (10 mmol) 6 wurden mit 2,62 g (10 mmol) Desmodur W[+)] und 30 Gew.% 1,3-Divinyltetramethylsiloxan 160 min bei 120°C zur Folie U 6 vernetzt.

Umsetzung von 1 mit Hexamethylendiisocyanat und Vernetzung zur Folie U 7

2,5 g (10 mmol) 1 wurden mit 2,5 g eines Polymethylhydrogensiloxangemisches (aus einem Hydrolyseansatz von $Si(CH_3)Cl_2H$ mit 10 mol% $Si(CH_3)_3Cl$ nach Abdestillation des cyclischen Tetramers; n≈5-10) 24 h bei 100°C äquilibriert. Dann wurden 1,7 g (10 mmol) Hexamethylendiisocyanat zugesetzt. Nach 8 h bei 100°C wurde 1 Gew.% Dicumylperoxid, bezogen auf die Siloxanmenge, zugesetzt und 1,5 h bei 120°C zur Folie U 7 vernetzt.

Umsetzung von 1 mit Desmodur W[+)] und Vernetzung zur Folie U 8

2,5 g (10 mmol) 1 wurden mit 2,5 g eines Polymethylhydrogensiloxangemisches (n≈5-10) unter Zusatz von 1 Gew.% Hexachlorcyclotriphosphatrien 24 h bei 100°C äquilibriert. Nach Zugabe von 2,7 g (10 mmol) Desmodur W[+)] wurde noch 8 h bei 100°C gerührt und nach Zugabe von 1 Gew.% Dicumylperoxid, bezogen auf die Siloxanmenge, wurde 1,5 h bei 120°C zur Folie U 8 vernetzt.

[+)] siehe Anhang

Umsetzung von 1 mit Desmodur W[+)] und Vernetzung zur Folie U 9

2,5 g (10 mmol) 1 wurden mit 2,5 g eines Polymethylhydrogensiloxangemisches (n≈5-10) unter Zusatz von 1 Gew.% Hexachlorcyclotriphosphatrien 24 h bei 100°C äquilibriert. Nach Zugabe von 2,7 g (10 mmol) Desmodur W[+)] wurde noch 8 h bei 100°C gerührt und nach Zugabe von 1 Gew.% Dicumylperoxid 3 h bei 120°C zur Folie U 9 vernetzt.

Umsetzung von 1 mit Desmodur W[+)] und Vernetzung zu den Folien U 10 - U 13

10 g (40 mmol) 1 wurden bei 100°C mit 30 g eines Gemisches von Polymethylhydrogensiloxanen (n≈5-10) unter Zusatz von 1 Gew.% Hexachlorcyclotriphosphatrien 24 h äquilibriert. Nach Zugabe von 10,7 g (10 mmol) Desmodur W[+)] wurde nach 8 h eine gelblich gefärbte gummiartige Substanz erhalten, die in Chloroform gelöst wurde. Die erhaltene Lösung wurde in 4 gleiche Teile (A, B, C und D) geteilt.

Teil A wurde mit 1 Gew.% Di-tert-Butylperoxid, bezogen auf die enthaltene Menge Siloxan, versetzt und 3 h bei 120°C zur Folie U 10 vernetzt.

Teil B wurde mit 1 Gew.% Dicumylperoxid, bezogen auf die enthaltene Menge Siloxan, versetzt und 2,5 h bei 120°C zur Folie U 11 vernetzt.

Teil C wurde mit 10 Gew.% Di-tert-Butylperoxid, bezogen auf die enthaltene Menge Siloxan, versetzt und 2 h bei 120°C zur Folie U 12 vernetzt.

Teil D wurde mit 10 Gew.% Dicumylperoxid, bezogen auf die enthaltene Menge Siloxan, versetzt und 2 h bei 120°C zur Folie U 13 vernetzt.

[+)] siehe Anhang

Umsetzung von 8 mit Desmodur W[+)] und Vernetzung zu den Folien U 14 - U 16

4,72 g (10 mmol) 8 wurden in 50 ml abs. Chloroform gelöst und 5,24 g (20 mmol) Desmodur W[+)], welches in 50 ml abs. Chloroform gelöst war, in der Siedehitze zugetropft. Nach 24 h unter Rückfluß wurde die dunkel gefärbte Lösung 1 h mit Aktivkohle aufgekocht. Nach dem Abfiltrieren wurde die gelbe Lösung am Rotavapor eingeengt und in drei gleiche Teile (A, B und C) geteilt.

Teil A wurde mit 5 Gew.% Di-tert-Butylperoxid, bezogen auf die enthaltene Siloxanmenge, 4 h bei 110°C zur Folie U 14 vernetzt.

Teil B wurde mit 5 Gew.% 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan gemischt und nach Zusatz von 2 Gew.% Di-tert-Butylperoxid, bezogen auf die enthaltene Siloxanmenge, 4 h bei 120°C zur Folie U 15 vernetzt.

Teil C wurde mit 10 Gew.% 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan gemischt und anschließend wie Folie U 15 zur Folie U 16 verarbeitet.

Weitere Versuche zur Darstellung von Folien

Bei der Umsetzung von 2,5 g (10 mmol) 1 mit 3,5 g (10 mmol) Desmodur TT[+)] unter den gleichen Bedingungen wie bei der Herstellung der Folie U 1 wurde ein sprödes Festprodukt auf der Glasplatte erhalten.

Bei der Umsetzung von 3,96 g (10 mmol) 6 mit 3,5 g (10 mmol) Desmodur TT[+)] unter den Bedingungen wie bei der Herstellung der Folie U 1 wurde ein dunkelbraunes sprödes Festprodukt erhalten, das sich nicht ablösen ließ.

Bei der Umsetzung von 4,7 g (10 mmol) 8 mit 3,4 g

[+)] siehe Anhang

(20 mmol) Hexamethylendiisocyanat und anschließender Vernetzung mit 2 - 5 Gew.% Di-tert-Butylperoxid, bezogen auf die Siloxankomponente, wurden klebrige hochviskose Produkte erhalten.

Bei Zugabe von bis zu 20 Gew.% 1,3-Divinyltetramethyldisiloxan als zusätzlichem Vernetzer wurden keine Änderungen der Konsistenz der vernetzten Produkte unter den oben genannten Bedingungen festgestellt.

Bei der Umsetzung von 0,07 g (1 mmol) 15 bzw. 0,08 g (1 mmol) 16 mit 0,17 g (1 mmol) Hexamethylendiisocyanat bzw. 0,27 g (1 mmol) Desmodur W[+)] wurden dunkel gefärbte Produkte, die sich nicht von der Platte ablösen ließen, erhalten.

4.7.1. Siliconfolien mit Pantothenol

Addition von Hexamethylendiisocyanat an Pantothenol

In 100 ml abs. Dioxan wurden 16,8 g (0,1 mol) Hexamethylendiisocyanat vorgelegt und auf 80°C erhitzt. Unter Rühren wurden 10,3 g (50 mmol) Pantothenol, der in 100 ml abs. Dioxan gelöst war, in 15 min zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h bei 80°C gerührt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung geteilt (A und B).

Zu 6,25 g (25 mmol) 1, die in 100 ml abs. Dioxan gelöst waren und bei 60°C in einem 250-ml-Dreihalskolben vorgelegt wurden, wurde rasch A zugegeben und 18 h bei 60°C gehalten. Von Feststoffteilchen wurde abfiltriert, wobei ein milchiges Filtrat zurückblieb. Nach dem Einengen des Filtrats am Rotavapor auf 1/3 des ursprünglichen Volumens wurde der Rückstand auf eine Glasplatte gegeben, die vorher auf 100°C aufgeheizt wurde. Nach 1 h bei 100°C wurde die klare Folie U 17 erhalten

B wurde mit 6 in gleicher Weise wie A mit 1 umgesetzt. Die erhaltene Folie zeigte nach dem Vernetzen starke Entmischungserscheinungen, wobei die obere Schicht schmierig war und nach Isocyanat roch.

Addition von Desmodur W[+)] an Pantothenol

26,2 g (0,1 mol) Desmodur W[+)] wurden an 10,3 g (50 mmol) Pantothenol, wie unter Addition von Hexamethylendiisocyanat an Pantothenol beschrieben, addiert. Die beiden Teile A und B wurden mit 1 bzw. 6 zu Folien vernetzt. Dabei wurden die in Tabelle 24 aufgeführten Materialien erhalten.

Tabelle 24 Siloxanhaltige Polyurethane mit Desmodur W[+)] und Pantothenol

Siloxanverbindung	$t/_h$	visuelle Beurteilung des Materials
$Si_2(OH)_2$[+)]	0,5	klar, klebrig
$Si_2(AE)_2(OH)_4$[+)]	0,5	trüb, klebrig
$Si_2(OH)_2$	1,5	klar, zäh
$Si_2(AE)_2(OH)_4$	1,5	trüb, spröde
$Si_2(OH)_2$	2,0	klar, spröde

4.7.2. Synthese von gemischten urethanhaltigen Siliconfolien

25,0 g (0,1 mol) 1 wurden in 200 ml abs. Diethylenglykoldimethylether gelöst und auf 130°C erhitzt. Unter Rühren wurde ein Gemisch aus 8,4 g (50 mmol) Hexamethylendiisocyanat und 13,1 g (50 mmol) Desmodur W[+)] zugetropft. Es wurde 6 h bei 130°C gerührt, anschließend auf 80°C abgekühlt und das Lösungsmittel bei dieser Temperatur im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Restanteile an Lösungsmittel wurden bei 120°C mit der Ölpumpe

[+)] siehe Anhang

bei 0,3 hPa entfernt. Es blieb eine gelbliche viskose Flüssigkeit zurück. Ausbeute: 44,3 g (95,3 %).

Mit 3,0 Gew.% Cumylperoxid wurde nach 3 h bei 120°C eine klare klebrige Folie erhalten, die nach Zugabe von nochmals 3,0 Gew.% Cumylperoxid mit UV-Licht bestrahlt wurde. Nach 8 h Bestrahlung wurde nach dem Erkalten eine klare gelbliche Folie erhalten, die wenig reißfest war.

Aus 1 und der stöchiometrischen Menge Diisocyanat, wobei sich diese im Molverhältnis Hexamethylendiisocyanat zu Desmodur W[+)] wie 2 : 1 bzw. 1 : 2 zusammensetzten, konnten durch Zugabe von Cumylperoxid und Bestrahlung mit UV-Licht keine Folien hergestellt werden, die sich von der Platte ablösen ließen.

4.8. Darstellung von Siliconfolien aus den RTV-Komponenten A[+)] und B[+)] und hydrophilen Siliconverbindungen

0,1 g (10 Gew.%) 1 wurden mit 0,8 g RTV-Komponente A[+)] und 0,1 g RTV-Komponente B[+)] bei Raumtemperatur gemischt. Das Siloxangemisch wurde 5 h bei 110°C zur Folie U 18 vernetzt.

0,1 g (10 Gew.%) 6 wurden mit 0,8 g RTV-Komponente A[+)] und 0,1 g RTV-Komponente B[+)] gemischt und 4 h bei 110°C zur Folie U 19 vernetzt.

0,1 g (10 Gew.%) 10 wurden mit 0,8 g RTV-Komponente A[+)] und 0,1 g RTV-Komponente B[+)] gemischt und 5 h bei 110°C zur Folie U 20 vernetzt.

0,1 g (10 Gew.%) 17 wurden mit 0,8 g RTV-Komponente A[+)] und 0,1 g RTV-Komponente B[+)] gemischt und 24 h bei 110°C zur Folie U 21 vernetzt.

0,1 g (10 Gew.%) 18 wurden mit 0,8 g RTV-Komponente A[+)]

[+)] siehe Anhang

und 0,1 g RTV-Komponente B[+)] gemischt und 2,5 h bei 110°C zur Folie U 22 vernetzt.

0,2 g (20 Gew.%) 28 wurden mit 0,7 g RTV-Komponente A[+)] und 0,1 g RTV-Komponente B[+)] gemischt und 4 h bei 110°C zur Folie U 23 vernetzt.

0,5 g (50 Gew.%) 28 wurden mit 0,4 g RTV-Komponente A[+)] und 0,1 g RTV-Komponente B[+)] gemischt und 4 h bei 110°C zur Folie U 24 vernetzt.

[+)] siehe Anhang

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Wege zu neuen Kontaktlinsenmaterialien beschritten. Einerseits wurde Siliconkautschuk nach einem gegenüber Lit.[17] verbesserten Verfahren in der Oberfläche hydrophiliert, andererseits wurden siliconhaltige Polyurethane hergestellt, die in der Literatur noch nicht beschrieben sind.

Zur Hydrophilierung von Siliconkautschukfolien mit Hilfe der Äquilibrierungsreaktion wurden geeignete lineare und cyclische Organosiloxane synthetisiert und eingesetzt. Allgemein eignen sich cyclische Tetramere besonders gut[17]. Als niedermolekulare Äquilibrierungsreagenzien wurden eingesetzt: 1,3-Bis(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (1) (hergestellt aus 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan und Allyloxytrimethylsilan über das zweifach silylierte 1), 1,3-Bis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan (6) (analog hergestellt mit Allylglycidylether, über das ebenfalls zur Äquilibrierung eingesetzte Diepoxid 5), 2,4,6,8-Tetrakis(3-hydroxypropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (8) (hergestellt aus 2,4,6,8-Tetramethyltetracyclosiloxan und Allyloxytrimethylsilan über das vierfach silylierte 8) und 2,4,6,8-Tetrakis-(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan (10) (analog hergestellt mit Allylglycidylether über die Epoxidvorstufe 9). Die Charakterisierung erfolgte mittels IR -, ^{1}H - NMR -, MS - Spektren und Elementaranalysen. Als Äquilibrierungsreagenzien mit höherer Molekülmasse (1000 - 10000 u) wurden die Additionsprodukte aus Allyloxytrimethylsilan bzw. Allylglycidylether mit α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly(methylhydrogensiloxan)en (n ca. 10, 40 und 50) 19 - 24 und deren Hydrolyseprodukte 25 - 30 eingesetzt. Die Charakterisierung wurde anhand von IR -, ^{1}H - NMR -

Spektren und Elementaranalysen vorgenommen.

Bis auf die Verbindung 1, ihr Silylierungsprodukt und die Verbindung 5 sind die hergestellten Siloxane in der Literatur noch nicht beschrieben. Die zu hydrophilierenden Polydimethylsiloxanfolien wurden mit den hergestellten Äquilibrierungsreagenzien in Gegenwart von Hexachlorcyclotriphosphatrien als Katalysator auf der Oberfläche umgesetzt. Dieses Verfahren besitzt gegenüber dem Äquilibrierungsverfahren nach Lit.[17] den Vorteil, daß die Reaktion in einem Schritt durchgeführt werden kann. Die in ihrer Oberfläche modifizierten Siliconfolien wurden mit Hilfe der FMIR - IR - Spektroskopie charakterisiert. Die behandelten Folien zeigen keine Minderung der Sauerstoffpermeation. Der Wassergehalt in Gew.% der behandelten Folien liegt bei maximal 2 %, was einen vernachlässigbaren Einfluß auf die lineare Quellung der Folie hat. Die besten Ergebnisse wurden mit den cyclischen Siloxanverbindungen 8 und 10 erzielt (siehe dazu die Folien F 45 - F 53, F 63, F 65, F 66). Die Folien sind gut benetzbar. Es wurden Kontaktwinkel von 21 - 48° gemessen, d.h. es ist eine deutliche Hydrophilierung gegenüber unbehandelten Folien (Kontaktwinkel ca. 85°) eingetreten.

Zur Herstellung von siliconhaltigen Polyurethanen wurden neue Ausgangsprodukte synthetisiert. Die bei der Darstellung von 1 und 5 isolierten Monoumsetzungsprodukte 2 und 3 wurden mit Dicarbamidsäurediallylestern (13 und 14) umgesetzt. Mit 2 konnten die Diole Hexamethylen-1,6-carbamidsäure- (15) und Methylenbis{1,4-cyclohexandiylcarbamidsäure-3]3-(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxanyl]propylester} (16) isoliert werden. Mit 3 und den Verbindungen 13 bzw. 14 wurden die analogen Diepoxide 17 und 18 synthetisiert. Bei der Umsetzung der Diole mit Diisocyanaten und anschließender Vernetzung

wurden Folien erhalten, die trüb und brüchig waren. Bei der Umsetzung der Di- bzw. Tetraole 1, 6 und 8 mit Diisocyanaten und der darauffolgenden Vernetzung konnten die Folien U 1 - U 16 hergestellt und anhand von FMIR - IR - Spektren charakterisiert werden.

Von den synthetisierten siloxanhaltigen Urethankomponenten enthaltenden Folien U 1 - U 16 weisen die Materialien U 3, U 8, U 11 und U 12 die besten Werte für die Verwendung als Kontaktlinsenmaterial auf, wenn man Sauerstoffpermeabilität, Kontaktwinkel und Wassergehalt berücksichtigt. Sie liegen innerhalb der an Kontaktlinsenmaterialien gestellten Anforderungen[106].

Die Materialien U 7, U 9, U 10 und U 13 sind wegen zu großer Kontaktwinkel ohne weitere Behandlung als Kontaktlinsenmaterialien wenig geeignet.

Für die Verwendung der Folien als Kontaktlinsenmaterial ist die geringe Wasseraufnahme von Vorteil.

Von den mit Pantothenol hergestellten Siliconfolien weist die Folie U 17 eine gute Sauerstoffpermeabilität auf und der Wassergehalt beträgt 4,6 Gew.%. Der Kontaktwinkel von 59° läßt sie in der vorliegenden Form nicht als ausreichend hydrophiles Material für Kontaktlinsen erscheinen, liegt jedoch unterhalb der als Benetzbarkeitsgrenze angegebenen 66° [106].

Die Folien, die aus 1 und Hexamethylendiisocyanat/Desmodur W[+)]-Gemischen mit organischen Peroxiden und unter UV-Licht hergestellt wurden, waren nicht stabil. Es konnten davon keine FMIR - IR - Spektren angefertigt werden, und die Folien wurden nicht weiter untersucht.

Bei Einbau von 10 bis 50 Gew.% der Verbindungen 1, 6, 10, 17, 18 und 28 in handelsübliches Polydimethylsiloxan

---

[+)] siehe Anhang

(RTV-Komponente A und B) traten beim Vermischen der Siliconmaterialien Trübungen ein. Die daraus hergestellten Siliconfolien U 18 - U 24 weisen die gleiche Trübung wie das noch nicht vernetzte Siloxangemisch auf. Die Sauerstoffpermeation liegt in der Größenordnung der reinen RTV-Komponenten A und B, und die Kontaktwinkel sind niedriger als bei nicht modifizierten Siliconfolien.

6. Literaturverzeichnis

1) L.J. Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Steinkopff, Darmstadt, 1955, S. 252
2) W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 1
3) N.L. Allinger, "Organische Chemie", de Gruyter, Berlin, New York, 1980, S. 1179
4) W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 460
5) G. Koerner, "Silicone als Hilfsmittel", Goldschmidt informiert, Nr. 12, 3/1970, S. 2
6) G. Rossmy, "Entwicklungslinien der technischen Siliconchemie", Goldschmidt informiert, Nr. 34, 3/1975, S. 4
7) H. Baron, Referatesammlung der 14. Aschaffenburger Kontaktlinsentagung vom 26. bis 28. März 1981, S. 79
8) M. Pflanz, Wissenschaftliche Hausarbeit, 1983, S. 4
9) Ch.F. Kreiner, "Kontaktlinsenchemie", Median-Verlag, Heidelberg, 1980, S. 45
10) P. Fenneberg, Die Contactlinse 10, 15 (1979)
11) H. Schäfer, Referatesammlung der 10. Aschaffenburger Kontaktlinsentagung vom 17. bis 20. März 1977, S. 6
12) U.S. Patent 4.136.250 (1979), Ciba-Geigy, K.F. Mueller, E.K. Kleiner; Chem. Abstr. 90, 142190u (1979)
13) F.J. Holly, M.A. Lemp, Survey of Ophthalmology 2, 69 (Sept./Okt. 1977), Vol. 22
14) D. Quast, unveröffentlicht
15) J.L. Speier, M.P. David, B.A. Eynon, J. Org. Chem. 25, 1637 (1960)
16) M. Wick, G. Kreis, F.H. Kreuzer, "Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage, Band 21, 1982, S. 486
17) EP 0.033.754 (1984), Titmus Eurocon, G. Koßmehl, D. Quast, H. Schäfer; Chem. Abstr. 96, P 74641p (1982)

18) W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 1
19) D.F. Wilcock, Bull. Chem. Soc. Jpn. 69, 477 (1947)
20) L. Pauling, J. Phys. Chem. 56, 361 (1952)
21) K.S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 70, 2140 (1948)
22) AP. 2.970.150 (1957), Union Carbide, D.L. Baily; Chem. Abstr. 55, 15904f (1961)
23) AP. 2,946.701 (1957), Dow Corning, E.P. Plueddemann; Chem. Abstr. 54, 21695b (1960)
24) E.P. Plueddemann, G. Fanger, J. Am. Chem. Soc. 81, 2632 (1959)
25) DBP Anm. F 35802 (1962), Farbenfabriken Bayer, H. Steinbach, W. Noll
26) G.W. Ryan, G.K. Menzie, J.L. Speier, J. Am. Chem. Soc. 82, 3601 (1960)
27) DAS 1.126.391 (1962), Union Carbide, R.A. Pike; Chem. Abstr. 57, 8618a (1962)
28) A.V. Topchiev, N.S. Nametkin, S.G. Durgoryan, J. allg. Chem. 30, 927 (1960)
29) S.G. Durgoryan, Y.P. Egorov, N.S. Nametkin, J. allg. Chem. 30, 2600 (1960)
30) R. Lucas, R.W. Martin, J. Am. Chem. Soc. 74, 5225 (1952)
31) U.S. Patent 2.467.976 (1949), Corning Glass Works, J.F. Hyde; Chem. Abstr. 43, 5639d (1949)
32) S. Chrczonowicz, J. Chojnowski, Rocz. Chem. 36, 1293 (1962)
33) W.C. Still, T.L. Mac Donald, J. Org. Chem. 41, 3620 (1976)
34) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", G. Thieme Verlag, Stuttgart, 4. Auflage, Band 13/5, S. 193
35) G. Greber, S. Jäger, Makromol. Chem. 57, 150 (1962)
36) J.L. Speier, R. Zimmermann, J. Webster, J. Am. Chem. Soc. 78, 2278 (1956)
37) L. Schlechter, J. Wynstra, Ind. Eng. Chem. 48, 86 (1936)

38) Brit. Patent 632.955 (1949), British Thomson-Houston Co Ltd; Chem. Abstr. 44, 7866h (1950)

39) N.N. Sokolov, K.A. Andrianov, S.M. Akimova, Zh. Obshch. Khim. 26, 933 (1956)

40) R.O. Sauer, W.J. Schreiber, S.D. Brewer, J. Am. Chem. Soc. 68, 962 (1946)

41) L. Birkhofer, A. Ritter, H. Dickopp, Chem. Ber. 96, 1473 (1963)

42) H.R. Christen, "Grundlagen der org. Chemie", Sauerländer - Diesterweg/Salle, Frankfurt a.M., 3. Auflage, 1975, S. 444

43) Ch.F. Kreiner, "Kontaktlinsenchemie", Median-Verlag, Heidelberg, 1980, S. 103

44) V.G. Sinyavskii, A.L. Kravchenko, T. Burmistrov, L.N. Korsakova, Zh. Org. Khim 3, 870 (1967)

45) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 13. Auflage, 1974, S. 475

46) W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 585

47) W. Simmler, H. Walz, H. Niederprüm, Chem. Ber. 96, 1495 (1963)

48) D.H. Williams, J. Fleming, "Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung", G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1975, S. 137

49) W. Simon, T. Clerc, "Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden", Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M., 1967

50) H. Günther, "NMR - Spektroskopie", G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973, S. 282

51) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie", G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1979

52) D.H. Williams, J. Fleming, "Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung", G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1975

53) L.J. Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Steinkopff, Darmstadt, 1955
54) H. Günzler, H. Böck, "IR - Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim, 1975
55) R.E. Richards , J. Chem. Soc. 1949, 124
56) N. Wright, M.J. Hunter, J. Am. Chem. Soc. 69, 803 (1947)
57) M. Sakiyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 31, 67 (1958)
58) C.W. Young, P.C. Servais, C.C. Currien, H.J. Hunter, J. Am. Chem. Soc. 70, 3758 (1948)
59) St.C. Flett, J. Chem. Soc. 1951, 962
60) R. Majo, J. Polym. Sci., Part A 65, 55 (1961)
61) J.F. Hyde, O.R. Johannson, W.H. Daudt, R.F. Fleming, H.B. Laudenslager, M.P. Roche, J. Am. Chem. Soc. 75, 5615 (1953)
62) S. Nitzsche, M. Wick, Kunststoffe 47, 431 (1957)
63) G.R. Lucas, R.W. Martin, J. Am. Chem. Soc. 74, 5225 (1952)
64) M.L. Dunham, D.L. Bailey, R.Y. Mixer, Ind. Eng. Chem. 49, 1373 (1957)
65) W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 179
66) G. Rossmy, "Entwicklungslinien der technischen Siliconchemie", Goldschmidt informiert, Nr. 34, 3/75, S. 6
67) W.J. Patnode, D.F. Wilcock, J. Am. Chem. Soc. 68, 358 (1946)
68) D.T. Hurd, J. Am. Chem. Soc. 77, 2998 (1955)
69) DBP 841.506 (1942), Dow Corning, E.L. Warrick, R.R. Mc Gregor
70) DBP 957.662 (1954), Farbenfabriken Bayer, H. Knopf, A. Beerwald, G. Brinkmann; Chem. Abstr. 53, 4618b (1959)
71) W. Simmler, Dissertation, Universität München, 1956

72) Fr. Demande 2.407.232 (1979), Hoya Lens K.K., Masuhara, Eiichi, Tarumi, Niro, Tsuchiya, Makoto; Chem. Abstr. 91, 124585t (1979)

73) U.S. Patent 4.143.949 (1979), Bausch & Lomb, Y.R. Chen; Chem. Abstr. 91, 9510c (1979)

74) G. Koßmehl, H. Schäfer, DOZ Nr. 7, 1983, S. 50

75) Ch.F. Kreiner, "Kontaktlinsenchemie", Median-Verlag, Heidelberg, 1980, S. 107

76) R. Sunderdiek, Referatesammlung der 15. Aschaffenburger Kontaktlinsentagung vom 11. bis 13. März 1982, S. 64

77) O.A. Neumüller, "Römpps Chemie-Lexikon", Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 7. Auflage, Band 5 Pl-S, S. 3014

78) N.J. Harrick, J. physik. Chem. 64, 1110 (1960)

79) J. Fahrenfort, Spectrochim. Acta 17, 698 (1961)

80) R. Kellner, F. Unger, Z. Anal. Chem. 283, 349 (1977)

81) H. Günzler, H. Bock, "IR - Spektroskopie", Verlag Chemie, Weinheim, 1975, S. 136

82) "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage, Band 21, 1982, S. 537

83) L.J. Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Steinkopff, Darmstadt, 1955, S. 12

84) M. Pflanz, Wissenschaftliche Hausarbeit, 1983, S. 72

85) S.W. Kantor, W.T. Grubb, R.C. Osthoff, J. Am. Chem. Soc. 76, 5190 (1954)

86) H.R. Christen, "Grundlagen der org. Chemie", Sauerländer - Diesterweg/Salle, Frankfurt a.M., 2. Auflage, 1972, S. 170

87) K.A. Polse, R.B. Mandel, Arch. Ophthalmol. 84, 505 (1979)
88) J. Fatt, R.D. Freeman, D. Lin, Exp. Eye Res. 18, 357 (1974)
89) R.M. Hill, Die Contactlinse 3, 11 (1977)
90) P. Fenneberg, Die Contactlinse 3, 12 (1977)
91) F.J. Haberich, Referatesammlung der 12. Aschaffenburger Kontaktlinsentagung vom 22. bis 24. März 1979, S. 16
92) D.R. Morrison, H.F. Edelhauser, Invest. Opthalmol. 11, 58 (1972)
93) H.L. Huppertz, Die Contactlinse 1, 15 (1980)
94) J. Fatt, D. Lin, Am. J. Optom. and Physiol. Optics 54, 104 (1976)
95) J.F. Holly, F.M. Refojo, J. Am. Optom. Ass. 43, 1173 (1972)
96) C. Weser, GIT 24, 642 (1980)
97) P. Fenneberg, Die Contactlinse 3, 14 (1977)
98) M. Pflanz, Wissenschaftliche Hausarbeit, 1983, S. 81
99) N.K. Adam, Endeavour 17, 37 (1958)
100) P. Fanti, Referatesammlung der 10. Aschaffenburger Kontaktlinsentagung vom 17. bis 20. März 1977, S. 10
101) W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 435
102) W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1968, S. 321
103) J.L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes, J. Am. Chem. Soc. 79, 974 (1957)
104) S. Kohama, S. Fukukawa, Nippon Kagaku Zasshi 81, 170 (1960); Chem. Abstr. 56, 496e (1962)
105) M. Pflanz, Wissenschaftliche Hausarbeit, 1983, S. 89
106) Ch.F. Kreiner, "Kontaktlinsenchemie", Median-Verlag, Heidelberg, 1980, S. 84

7. Anhang

Nachfolgend aufgeführte abgekürzte Schreibweisen bzw. Trivialnamen wurden in der vorliegenden Arbeit für synthetisierte Verbindungen bzw. eingesetzte Industrieprodukte verwendet:

$Si_2(OH)_2$: 1,3-Bis(3-hydroxypropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

$Si_2(AE)_2$: 1,3-Bis(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

$Si_2(AE)_2(OH)_4$: 1,3-Bis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

$Si_4(OH)_4$: 2,4,6,8-Tetrakis(3-hydroxypropyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan

$Si_4(AE)_4$: 2,4,6,8-Tetrakis(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan

$Si_4(AE)_4(OH)_8$: 2,4,6,8-Tetrakis(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxan

Si_2H_2 : 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan

Si_2V_2 : 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan

D_4 : Octamethylcyclotetrasiloxan

DH4 : 2,4,6,8-Tetramethylcyclotetrasiloxan

Baysilonöl MH4 : α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly(methylhydrogensiloxan) (n ca. 10)

Baysilonöl MH15 : α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly(methylhydrogensiloxan) (n ca. 40)

Baysilonöl MH20/30: α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly(methylhydrogensiloxan) (n ca. 50)

Verteileröl Si 200: α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan (n ca. 20)

Silopren E05	: α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxan (n ca. 250)
HTV	: Heißtemperaturvulkanisation
RTV	: Raumtemperaturvulkanisation
RTV A	: Vinylgruppenhaltiges Polydimethylsiloxan mit Platinkatalysator
RTV B	: Polymethylhydrogensiloxan
$Si_n(OH)_n$gesch. (n ca. 10)	: α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl(3-trimethylsilyloxypropyl)siloxan]
$Si_n(OH)_n$gesch. (n ca. 40)	: α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl(3-trimethylsilyloxypropyl)siloxan]
$Si_n(OH)_n$gesch. (n ca. 50)	: α-(trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl(3-trimethylsilyloxypropyl)siloxan]
$Si_n(AE)_n$ (n ca. 10)	: α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl(6,7-epoxy-4-oxaheptyl)-siloxan]
$Si_n(AE)_n(OH)_{2n}$ (n ca. 10)	: α-(Trimethylsilyl)-ω-(trimethylsilyloxy)poly[methyl(6,7-dihydroxy-4-oxaheptyl)siloxan]
$(PNCl_2)_3$	: Hexachlorcyclotriphosphatrien
MD^1_nM (n ca. 10)	: siehe Baysilonöl MH4
-"- (n ca. 40)	: siehe Baysilonöl MH15
-"- (n ca. 50)	: siehe Baysilonöl MH20/30
HMDI	: Hexamethylendiisocyanat
Desmodur W	: Methylenbis(1,4-cyclohexandiylisocyanat)
Desmodur TT	: 1,3-Bis(3-isocyanato-4-methylphenyl)-diacetidin-2,4-dion
LM	: Lösungsmittel
A	: Dioxan
B	: Ethylenglykoldimethylether

C	: Diethylenglykoldimethylether
D	: Diethylenglykoldiethylether
RT	: Raumtemperatur
PMMA	: Polymethylmethacrylat
HEMA	: Hydroxyethylmethacrylat
H 29	: Hydrolyseprodukt von $Si(CH_3)Cl_2H$ mit 10 mol% $Si(CH_3)_3Cl$ nach Abdestillation des cyclischen Tetramers; $n \approx 5-10$
Di-t-BP	: Di-tert-butylperoxid
Di-CP	: Dicumylperoxid

Lebenslauf

Name	:	Walter Neumann
Geburtsdatum	:	16. September 1950
Geburtsort	:	Thannhausen
Eltern	:	Alfons Neumann, Hildegard Neumann, geb. Hoffmann
Familienstand	:	verheiratet, 1 Kind
Staatsangehörigkeit	:	deutsch
Konfession	:	rk

Ausbildung

Sept. 1956 - Aug. 1958	:	Volksschule Münsterhausen
Sept. 1958 - Aug. 1962	:	Volksschule Thannhausen
Sept. 1962 - Juli 1966	:	Realschule Thannhausen
Juli 1966	:	Mittlere Reife
Sept. 1966 - Aug. 1969	:	Chemielaborantenlehre bei Farbwerke Hoechst AG, Gersthofen
Aug. 1969	:	Chemielaborantenprüfung
Sept. 1971 - Juli 1972	:	Fachoberschule Krumbach
Juli 1972	:	Reifeprüfung
Okt. 1972	:	Immatrikulation an der TFH Berlin mit Studienfach Chemie
Juli 1975	:	Abschluß der TFH-Berlin als Ing.grad
Okt. 1975	:	Immatrikulation an der FU Berlin mit Studienfach Chemie
März 1979	:	mündliche Diplomhauptprüfung
April 1979 - Febr. 1980	:	Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl über "Synthesen und Charakterisierung von Urethangruppen enthaltenden Siloxanen"
März 1980 - Jan. 1985	:	Dissertation bei Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl

Beruflicher Werdegang

Okt. 1969 - März 1971 :	Allgem. Wehrdienst
April 1971 - Sept. 1971 :	Laborant bei der Firma Witty Chemie, Dinkelscherben
April 1979 - März 1980 :	Studentischer Tutor im "Chemiepraktikum für Mediziner"
April 1980 - Sept. 1980 :	Teilzeitassistent im "Chemiepraktikum für Mediziner"
Okt. 1980 - März 1985 :	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Praktikum "Organische Chemie-Grundpraktikum für Chemiker und Biochemiker"

Papyrus-Druck GmbH Berlin ☎ 3416451
Dissertationen